This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

UC-NRLF
$B 24 670
QC
311
W3
YC 11384

Heat.

REESE LIBRARY

OF THE

UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Received Nov. , 1890

Accessions No. 42427 *Shelf No.*

DIE ENERGIE

UND IHRE ENTWERTUNG.

STUDIEN ÜBER DEN ZWEITEN HAUPTSATZ

DER MECHANISCHEN WÄRMETHEORIE

VON

F. WALD.

MIT 6 HOLZSCHNITTEN.

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1889.

QC 311
W3

Alle Rechte, besonders das der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

42427

SEINEM VEREHRTEN LEHRER

HERRN JOSEF RICHTER

VORMALS PROF. A. D. ERSTEN DEUTSCHEN STAATSOBERREALSCHULE IN PRAG
DERZEIT DIREKTOR DER STAATSOBERREALSCHULE IN KAROLINENTHAL

ALS ZEICHEN DER DANKBARKEIT

HOCHACHTUNGSVOLL GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Inhalt.

Seite

Einleitung 1

I. Allgemeine Betrachtungen über Naturerscheinungen und Energieformen 6

1. Energie und ihre Wirkungsfähigkeit 6
2. Konservative und finitive Zustandsänderungen 10
3. Die Wirkungsfähigkeit der Energie kann nie zunehmen . . 16
4. Wärmetransmission ist stets finitiv 21
5. Die Wirkungsfähigkeit verschiedener Energieformen . . . 27
6. Messung der Wirkungsfähigkeit verschiedener Energieformen 36
7. Über den Begriff „Energie“ 41
8. Rückblick 45

II. Die Wärme und ihre Wirkungsfähigkeit 48

1. Einleitung 48
2. Der Carnotsche Kreisprozess 50
3. Graphische Darstellung des Carnotschen Kreisprozess . . . 55
4. Die Carnotsche Funktion. Dampfmaschinen 59
5. Temperaturdefinitionen 66
6. Reduzierte Wärmemengen 70
7. Die Wirkungsfähigkeit der Wärme 74
8. Beliebige Kreisprozesse 77
9. Beliebige Zustandsänderungen. Entropie 84
10. Die Wirkungsfähigkeit innerer Energie 91
11. Die Wärme betrachtet als eine Art der Bewegung 103

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
CALIFORNIA.

Einleitung.

Kaum ein Menschenalter ist verflossen, seit die früher fast allgemein anerkannte Lehre von der stofflichen Natur der Wärme, von der Unerschaffbarkeit und Unzerstörbarkeit derselben definitiv widerlegt worden ist. Wir wissen heute mit aller Sicherheit, soweit menschliche Erkenntnis derselben nur fähig ist, dass Wärme aus anderen Energieformen erzeugt werden kann, und dass umgekehrt auch eine Umwandlung der Wärme in andere Energieformen, in mechanische, elektrische oder chemische Arbeit möglich ist, und dass bei diesen Vorgängen ein genaues quantitatives Verhältnis zwischen der erzeugten oder verschwundenen Wärme einerseits und den verschwundenen oder erzeugten sonstigen Energieformen besteht. Dadurch ist es möglich geworden, sämtliche Energieformen auf ein gemeinsames Mass zurückzuführen, als welches entweder mechanische Arbeit (gewöhnlich das Meterkilogramm) oder Wärme (die kleine, grosse oder rationelle Calorie) dient, und den stolzen Satz: „Die Energie des Weltalls ist konstant“ auszusprechen.

Es ist dieser Satz wirklich eine der schönsten Errungenschaften unseres, auf dem Gebiete der Naturforschung so glücklich wirkenden Jahrhunderts. Seit der Entdeckung der dynamischen Grundgesetze im Zeitalter eines Galilei, Newton und Huyghens, eines Leibnitz, Euler und der Bernouli hatte die Naturwissenschaft keinen, alle Gebiete derart umfassenden, wichtigen Satz aufzustellen vermocht wie diesen.

Hiezu kommt noch ein weiterer Umstand, auf welchen wir stolz sein dürfen. Es ist eine nur zu oft gemachte Wahrnehmung,

dass die Ansichten breiterer Kreise nur langsam den Fortschritten der wissenschaftlichen Spitzen zu folgen vermögen; der Satz von der Erhaltung der Energie ist dagegen in einer überraschend kurzen Zeit Gemeingut aller Gebildeten geworden. Kaum aufgestellt und sicher begründet ist er in alle Lehrbücher übergegangen, und die Namen seiner Begründer Mohr, J. R. Mayer, Joule und Colding sind im Munde aller, die sich mit den Anfangsgründen der Physik vertraut gemacht haben; der Satz wurde in allen naturwissenschaftlichen Disziplinen sofort angewendet, so dass heute in dieser Beziehung kaum mehr etwas nachzutragen ist, und — was besonders hervorzuheben ist — es erscheint dies allen Beteiligten ganz natürlich und selbstverständlich.

Und doch lässt sich nicht leugnen, dass ein anderer, ebenso wichtiger und umfassender Lehrsatz, welchen unser Jahrhundert neben den Satz von der Erhaltung der Energie als eine der schönsten Errungenschaften stellen darf, sich durchaus nicht einer gleich allgemeinen Anerkennung und Verbreitung zu rühmen vermag. Ich meine damit den sogenannten zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie, den Entropiesatz; selbst Universitätshörer bleiben oft ohne Verständnis desselben, und Arbeiten, welche ihn oder seine Anwendungen betreffen, sind immer nur auserwählten Kreisen Naturkundiger zugänglich. Der Entropiesatz gilt trotz Maxwells populärer Wärmelehre immer noch als eine Wahrheit, zu deren Einsicht ein besonderes Mass spezialwissenschaftlicher Bildung und Intelligenz erforderlich ist. In diesem Falle hat also die sonst so ausgiebige Macht unserer geistigen Kommunikationsmittel versagt. In der That gehört zum Studium des Entropiesatzes viel Geduld und Fleiss; durch eine lange Reihe sehr heikler Schlüsse gelangt man zu mathematischen Formeln, die trotz ihrer geradezu überraschenden Einfachheit lange Zeit allen anschaulichen Deutungen unzugänglich blieben. Erst in den letzten Jahren ist es Herrn v. Helmholtz gelungen, in gewissen Fällen dem zweiten Hauptsatz eine solche Deutung zu geben, dass es angeht, ihn mit einfachen Worten zu umschreiben, und ihn dadurch dem einfachen logischen Denken, ohne gleichzeitige Anwendung mathematischer Symbole zugänglich zu machen.

Eine wissenschaftliche Wahrheit kann aber nur dann befruch-

tend auf weitere Kreise der Gebildeten wirken, wenn sie sich in die geläufigen Formen des logischen Denkens kleidet; so lange sie sich in ein rein mathematisches Kleid verhüllt, bleibt sie nur der formalen, mathematischen Behandlung fähig, und ist eben deshalb der überwiegenden Mehrzahl der Gebildeten unzugänglich; nur wenige Menschen fühlen sich von einer solchen Behandlung des Gegenstandes befriedigt, selbst wenn sie eine bedeutende Fertigkeit in der Mathematik besitzen. In der Regel kommt der mathematische Kalkül erst dann zu seinem Rechte, wenn man das Wesen einer Frage vollkommen durchblickt hat, und nur ausnahmsweise finden sich Menschen, welche den umgekehrten Weg einzuschlagen vermögen.

So kam es denn, dass der Satz von der Erhaltung der Energie fast als ein Postulat der Vernunft gilt, während der Entropiesatz selbst Kennern manchmal als notwendiges Übel, als eine unheimliche, in des Menschen Hirn nicht recht passende Wahrheit erscheint. Man vermag eben die Gründe für seine Richtigkeit nicht derart leicht zu überblicken, wie es bei einem so folgenschweren Satz wünschenswert wäre.

Unser ganzes wissenschaftliches Streben geht ja dahin, den erkannten thatsächlichen Zusammenhang der Naturerscheinungen unter das Kausalgesetz zu bringen. Wir verlangen stets nach einer solchen Formulierung unseres Wissens, dass wir aus der Ursache auf die Wirkung schliessen können, und in diese Form ist der Entropiesatz bisher nicht gebracht worden; er lehrt gegenwärtig, dass eine gewisse mathematische Funktion der absoluten Temperatur und gewisser Wärmemengen, die Gesamtentropie, entweder gleichbleibt oder wächst. Von der Entropie haben wir keine anschauliche Vorstellung, sie ist eine blanke mathematische Formel, und für die meisten ein mathematisches Gespenst. Man hat versucht, sie in Analogie mit einer Elektrizitätsmenge als ein Wärmegewicht darzustellen; aber die Thatsache, dass dieses Wärmegewicht fortwährend wächst, macht auch diese Ansicht nicht recht zur Erklärung der Erscheinungen tauglich. Ob und warum die Entropie notwendig wachsen muss, vermag selten jemand anzugeben, man meint gar oft, diese Thatsache sei zwar sicher festgestellt, aber im Haushalte der Natur mindestens überflüssig, ja

höchst bedauerlich. Von einer Einsicht ihrer logischen Notwendigkeit ist gar keine Rede.

Ein solches Verhältnis kann unmöglich als ein gesundes gelten, da ja der Entropiesatz eine notwendige Ergänzung des Energiesatzes ist. Wenn die geringe Kenntnis und Verbreitung des Entropiesatzes in breiteren Schichten der Gebildeten bisher zu keinen bedenklichen Irrtümern geführt hat, so liegt dies meines Erachtens nur daran, dass jedes Studium der Natur zu empirischen Sätzen führt, die selten klar ausgesprochen, aber von jedem offenen Auge erfasst werden, und den aus dem reinen Energiesatze möglicherweise zu ziehenden Konsequenzen eine Schranke ziehen, die selten überschritten wird. Instinktiv richtet sich selbst derjenige nach den Entropiegesetzen, der ihren schulgerechten Wortlaut mit seiner Philosophie ganz unverträglich findet.

Als ich vor mehreren Jahren selbst an das Studium des Entropiesatzes ging, hatte ich mit den vorhin geschilderten Schwierigkeiten in besonders hohem Masse zu kämpfen, und habe mich seither bemüht, für eigenen Gebrauch dem Satze eine Fassung zu geben, die mich besser befriedigen könnte. In der Hoffnung, auch anderen nützen zu können, schrieb ich die Resultate meiner Betrachtungen nieder. Ich darf nicht verschweigen, dass ich diese Aufgabe viel schwieriger fand, als ich anfänglich vermutet habe, denn ich musste erfahren, dass sich in dem Schatz unserer Kenntnisse gar manche Idee eingebürgert hat, welche sich nur schlecht mit dem Entropiesatz verträgt. Selbst unsere wissenschaftliche Terminologie fand ich meinem Vorhaben widerspenstig, und ich hatte die Wahl, eine zu meinen Zwecken wenig geeignete (aber ganz allgemein anerkannte) Terminologie beiseite zu schieben und durch eine neue zu ersetzen, welche sich selbst im besten Falle nur langsam Eingang verschaffen könnte, oder die übliche Terminologie beizubehalten, aber fortwährend mit Schwierigkeiten zu kämpfen, welche aus der Anwendung von Worten entspringen, die etwas anderes sagen, als sie nach der Natur der Sache sagen sollen und dürfen. Ich habe mich für das letztere entschieden, weil ich sah, dass die Nachteile einer solchen Terminologie in Wirklichkeit kleiner ausgefallen sind, als sie es nach der Theorie sein könnten, dass es also genügen dürfte, die in jedem wissenschaft-

lichen Sinn latent liegenden Einschränkungen jener Begriffe zum klaren Bewusstsein zu bringen, um ihre sachgemässe, obwohl nicht wortgetreue Anwendung zu ermöglichen.

Es kann wohl nicht Anstoss erregen, dass ich zur Entwicklung des Entropiesatzes einen Weg einschlage, welcher mit jenem, auf welchem der Satz in Wirklichkeit gefunden wurde, wenig gemein hat. Der Weg, auf welchem wissenschaftliche Entdeckungen gemacht werden, ist nicht immer der kürzeste und beste, welchen einzuschlagen mein Vorhaben gebietet; ob ich diesen gefunden, wie ich hoffe, bleibt der Beurteilung des freundlichen Lesers vorbehalten; immerhin glaube ich, dass schon die Aufstellung dieses Problems dem Fortschritt dienlich sein kann.

I. Allgemeine Betrachtungen über Naturerscheinungen und Energieformen.

1. Energie und ihre Wirkungsfähigkeit.

Das Kausalgesetz verlangt, dass jede Wirkung eine Ursache, jede Ursache eine Wirkung habe. Wenn ein ruhendes Pendel in Schwingungen kommt, wenn ein kalter Körper glühend wird, wenn durch Mischung einer Säure mit einer Base ein Salz entsteht, so nennen wir diese Erscheinungen Zustandsänderungen, und betrachten jede Zustandsänderung als Wirkung einer Ursache, die wir als Energie anzusprechen gewohnt sind. Materie ist ohne Einwirkung einer ihr selbst innewohnenden oder einer äusseren Energie keiner Zustandsänderung fähig, sie ist absolut träge.

Wir bezeichnen mechanische Arbeit, lebendige Kraft, Wärme, Licht, elektrische, magnetische oder mechanische Arbeitsfähigkeit (potentielle Energie) sowie chemische Anziehung in diesem Sinne als Energien, weil wir wissen, dass sie Zustandsänderungen veranlassen können, und bekräftigen diese Auffassung durch den bekannten Satz von ihrer Äquivalenz, welcher dahin lautet, dass dem Entstehen einer derselben das Verschwinden einer genau bestimmten Menge einer anderen entspricht. Wir können beispielsweise durch Reibung eine Erwärmung der beteiligten Körper hervorbringen, und wissen, dass in diesem und jedem anderen Falle aus 424 Meterkilogramm Arbeit eine Calorie Wärme entsteht. Umgekehrt verwandeln wir in unseren Dampfmaschinen Wärme in Arbeit, und konstatieren auch in diesem Falle dasselbe numerische Verhältnis zwischen der verschwundenen Wärme und der gewonnenen mechanischen Arbeit. Die so erhaltene Arbeit setzen wir nach Willkür in eine rein mechanische oder elektrische Arbeit

um, welche letztere wir weiter in chemische, mechanische oder thermische Arbeit, Licht oder magnetische Spannkraft zu verwandeln vermögen.

So berechtigt also die Lehre von der Äquivalenz der verschiedenen Energieformen in diesen Fällen erscheinen muss, so betrachte ich doch diese Ausdrucksweise als recht unglücklich gewählt, und bin überzeugt, dass sie zu vielen unrichtigen Anschauungen den Keim gelegt hat. An einfachen Beispielen will ich dies erweisen. Denken wir uns, dass ein vollkommen elastischer Ball im luftleeren Raum auf eine ebensolche, vollkommen elastische Unterlage fällt. In seiner höchsten Lage hat der Ball potentielle Energie, welche beim Fall in lebendige Kraft des ganzen Balles, und beim Stoss in Spannkraft der Elastizität übergeht, um gleich darauf die umgekehrte Reihenfolge dieser Veränderungen durchzumachen. Diese Energieformen sind äquivalent, daran ist kein Zweifel. Nehmen wir dagegen zu demselben Versuch ein Stück Blei (oder einen anderen unelastischen Körper) und eine ebenfalls unelastische Unterlage, so erleiden beide Körper beim Stoss eine Deformation, es entsteht eine genau berechenbare Wärmemenge, und diese betrachten wir ebenfalls als Äquivalent der potentiellen resp. aktuellen Energie des gefallenen Körpers. Nichts ist leichter als der Nachweis, dass die so erhaltene Wärmemenge den vorher vorhandenen Energieformen nicht äquivalent ist, wenigstens nicht in jeder Beziehung: Sie ist nicht mehr imstande, das Blei auf die ursprüngliche Höhe zu heben, sonst würde es nicht liegen bleiben. Es ist wohl richtig: Wenn sich die entstandene Wärme wieder ganz in mechanische Energie verwandeln würde, so würde sie das Bleistück auf die ursprüngliche Höhe heben können, aber sie verwandelt sich **nicht** in mechanische Energie, und hebt also auch das Bleistück nicht mehr in seine ursprüngliche Lage. Dazu kommt noch ein weiterer Umstand: Die beiden zusammenstossenden Körper erfahren eine Deformation, durch welche eben die Umsetzung der lebendigen Kraft in Wärme bewirkt wird. Es ist mehr als fraglich, ob die eventuell wieder in Arbeit umgesetzte Wärme hinreichen würde, nicht nur das Blei zu heben, sondern auch die Form der beiden, durch Stoss deformierten Körper in genau den

ursprünglichen Zustand vor der Deformation zurückzuführen. So unzweifelhaft also die Quantität der mechanischen Arbeit in Beziehung zur entstandenen Wärmemenge gesetzt werden kann, so unzweifelhaft ist die Qualität beider grundverschieden. Die „äquivalente" Wärmemenge vermag nicht entfernt jene Wirkungen hervorzubringen, welche die ursprüngliche mechanische Arbeit zu leisten vermochte, beide sind also in diesem Sinne nichts weniger als gleichwertig.

Wenn eine Kanone abgefeuert wird, so entsteht durch die Explosion genau so viel weniger Wärme, als der lebendigen Kraft des Projektils und der Energie der entstandenen Schallwellen entspricht. In dem Schiesspulver liegt also eine Fähigkeit, mechanische Energie auf Kosten anderer Energieformen zu erzeugen; nach der Explosion ist sie aber auf immer verloren, denn sonst müsste sich die Kanone selbst schussfertig machen können. Es müsste möglich sein, dass die Kugel in die Kanone zurückkehrt, dass die Produkte der Explosion denselben Weg nehmen, dass die Energie der Schallwellen auf dieselben zurück übertragen wird, und dass die Produkte der Explosion, unterstützt durch die Energie der Kugel sowie die Energie der Schallwellen und der vorhin gebildeten Wärme, ihre ursprünglichen Verbindungen eingehen. — Die Absurdität einer derartigen Annahme steht wohl ganz ausser Frage.

Denken wir uns, dass wir Schwefelsäure mit Ätzkali neutralisieren. Nichts liegt uns ferner, als die Idee, beide Körper könnten sich freiwillig trennen. Die gesamte Energie vor und nach einem solchen Vorgang bleibt ihrer Grösse nach unverändert, aber ihre Fähigkeit, dieselbe Zustandsänderung zu bewirken, ist verloren gegangen, **sonst müsste diese Energie vor allem fähig sein, den Anfangszustand der beiden Körper herzustellen.**

Da die Materie träge ist, ist zu jeder Zustandsänderung irgend eine Energie erforderlich, aber nicht jede Energie ist fähig, jede Zustandsänderung zu bewirken; neben der genügenden Quantität muss sie auch die richtige Qualität haben.

So kann sich beispielsweise die potentielle Energie der Wassermassen auf dem oberen Niveau eines Wasserfalls durch den Sturz

in die Tiefe in lebendige Kraft, und durch Reibung sowie den unelastischen Stoss in Wärme verwandeln. Letztere kann zwar kältere Körper erwärmen, kann aber keine Mühle, keine Turbine, keine dynamoelektrische Maschine treiben; dies vermag nur die noch nicht in Wärme umgesetzte Energie der fallenden Wassermassen. Die in einer technischen Anlage nutzbar gemachte Energie eines Wasserfalls geht aber in letzter Reihe meist auch nur in Wärme über, in welcher Form ihr die früher innewohnende Wirkungsfähigkeit abgeht. Andernfalls könnte ja auf ihre Kosten das Wasser aus dem unteren Strombett wieder in das obere hinaufsteigen und die ganze Reihe der vorangegangenen Zustandsänderung neuerdings veranlassen. Im vorliegenden Falle ist also die Wirkungsfähigkeit der potentiellen Energie des Wassers im oberen Niveau eine viel grössere als die der daraus gebildeten Wärme im unteren Niveau. Sie kann dasselbe leisten wie die Wärme, aber ehe sie in die letzte übergeht, vermag sie noch vieles, was die Wärme nicht mehr leisten kann. Die blosse Existenz verschiedener Energieformen beweist schon, dass der Energie je nach ihrer Form eine verschiedene Wirkungsweise zukommt. So vermögen die von einem Körper ausströmenden Wärmestrahlen im Auge erst dann eine Lichtempfindung zu erregen, wenn die Temperatur derselben hoch genug ist. Der Wärmeinhalt eines Liters Wasser vermag nicht einmal ein Pendel in Schwingungen zu versetzen, geschweige denn das Wasser in die Höhe zu heben. Umgekehrt kann aber die potentielle Energie eines vorher gehobenen Wasserquantums sehr wohl die Temperatur desselben erhöhen, ebenso wie die lebendige Kraft eines Pendels die Temperatur des Wassers erhöhen kann. Die Wirkungsweise verschiedener Energieformen ist also verschieden; da aber oft eine Energieform in die andere übergehen kann, worauf Gleichgewicht eintritt, zum mindesten aber die entgegengesetzte Umwandlung ausbleibt, so hat offenbar die ursprüngliche Energieform eine Summe von Wirkungsweisen, die grösser ist, als die Summe der Wirkungsweisen der neuen Energieform; sie kann ausser sämtlichen Wirkungen der letzteren vorher meist noch eine Anzahl solcher hervorrufen, durch welche sie sich eben von ihr unterscheidet, zum mindesten aber noch jene Zustandsänderung ver-

anlassen, bei welcher sie in die neue Energieform übergeht.

Verschiedene Energieformen unterscheiden sich also unter gegebenen Verhältnissen nicht nur durch die Art der Zustandsänderungen, welche sie veranlassen können, sondern auch durch die Zahl derselben, sie haben nicht nur eine verschiedene Wirkungsweise, sondern auch einen verschiedenen Umfang ihres Wirkungskreises, kurz eine verschiedene Wirkungsfähigkeit.

Diese Wirkungsfähigkeit der Energie wollen wir von der Energie selbst wohl unterscheiden.

2. Konservative und finitive Zustandsänderungen.

Vergegenwärtigen wir uns nochmals eines von den einfachen Beispielen, welche uns vorhin zu so eigentümlichen Folgerungen geführt haben, um sie noch von einer anderen Seite zu betrachten. Ein vollkommen unelastischer Körper, z. B. Blei, fällt aus einer bestimmten Höhe auf eine ebensolche Unterlage, erleidet eine Deformation, und zugleich setzt sich die durch den freien Fall erlangte lebendige Kraft des fallenden Körpers in Wärme um. Sobald die Temperatur der beiden Körper eine gleiche geworden, sind sie jeder weiteren Veränderung unfähig, sofern sie nicht mit der Aussenwelt in neue Wechselwirkungen treten. Die in der anfänglichen Anordnung dieser Körper gegebene Fähigkeit, eine Zustandsänderung durchzumachen, ist also erschöpft oder befriedigt, und jede weitere Zustandsänderung, welche sie erleiden sollen, erfordert neue Einwirkungen von aussen. Welcher Art diese Einwirkungen sein müssen, ist allgemein nicht leicht anzugeben; in der Regel bestehen sie aber in der Aufnahme oder Abgabe von Energie, kurz im Energieaustausch mit der Aussenwelt. Indessen sind doch Fälle denkbar, dass ein im Gleichgewichte befindliches System eine Zustandsänderung ohne Energieaustausch erleiden kann; ein Beispiel giebt unsere früher betrachtete Anordnung vor dem Fall des Bleistückes; schwebt dasselbe genügend unterstützt über der Unterlage, so kann das Ganze in völligem Gleichgewichte sein, aber irgend ein kleiner Impuls kann das Blei zum Fallen bringen, und dadurch die mehrmals besprochenen Zustandsände-

rungen auslösen. Das in der Höhe schwebende, durch eine Kraft (Unterstützung oder Aufhängung) festgehaltene Bleistück hat eben vermöge seiner Lage über der unteren Platte potentielle Energie, d. h. die Fähigkeit Arbeit zu leisten. Allgemein gesprochen kann die eigene Energie irgend einer Anordnung von Körpern hinreichen, um eine Zustandsänderung derselben zu veranlassen. Hat aber die Zustandsänderung stattgefunden, dann vermag das System oft nicht mehr mit alleiniger Hilfe der eigenen Energie in den Anfangszustand zurückzukehren; es vermag vielleicht weitere Zustandsänderungen zu erleiden, ist aber unfähig, auf diesem Wege die anfängliche Anordnung seiner Teile einzunehmen.

Diese Sätze will ich nicht als Lehrmeinungen aufgefasst sehen, sondern wünsche sie als einfachen Ausdruck der Thatsachen hingenommen zu wissen. Ich stelle mich zufrieden, wenn der freundliche Leser ihre Richtigkeit vor der Hand für einen einzigen Fall zugiebt. Nachdem in unserem Beispiel das Blei auf die Unterlage gestürzt ist, und beide infolge ihrer Unelastizität eine Formveränderung erlitten haben, sind sie nicht mehr imstande, mit Hilfe ihrer eigenen Energie ihre frühere Form und gegenseitige Lage einzunehmen, obschon sie genau dieselbe Menge Energie enthalten wie vordem. Freilich vermögen beide noch weitere Zustandsänderungen zu erleiden; sie können ihr, durch die hinzugekommene (durch den Fall erzeugte) Wärmemenge gestörtes Temperaturgleichgewicht durch Wärmeleitung herstellen, können vielleicht noch gemeinsam in die Tiefe eines Schachtes stürzen, dort in Stücke zerschellen, und die Stücke können sich in einem bereit gehaltenen Gefäss mit Salpetersäure auflösen, um am Ende noch in schönen Oktaëdern herauszukrystallisieren: Aber auf diese Weise kehren sie erst recht nicht mehr selbstthätig in jenen Zustand zurück, in welchem wir sie zu Beginn unserer Betrachtungen gesehen haben.

Um jenen Zustand herzustellen, ist die Einwirkung äusserer Körper erforderlich, und zwar ist Aufwand fremder, äusserer Energie nötig: Das salpetersaure Blei muss mit Hilfe von Wärme und der Affinität der Kohle zum Sauerstoff reduziert werden, das erhaltene Blei muss durch mechanische Arbeit auf die frühere Gestalt (Bleistück und Unterlage) umgeformt werden, die ursprüng-

liche Temperatur beider muss hergestellt, und ihnen endlich durch Hebung auf das frühere Niveau die ursprüngliche Energie wiedergegeben werden. Eventuell müsste auch die Salpetersäure regeneriert werden. Zu all diesen Prozeduren ist aber fremde Energie nötig, mit der eigenen Energie unseres Systems ist nichts derartiges auszurichten. Andernfalls brauchten wir in ähnlichen Fällen keine Dampfmaschinen, keine Kohlen und keine chemischen Fabriken. Haben wir nun den ursprünglichen Zustand der betrachteten Körper hergestellt, so haben sie nach Qualität und Quantität eine gleiche, aber neue Energie, wie sie dieselbe vordem besessen, und somit auch die ursprüngliche Fähigkeit, die vorhin geschilderten Zustandsänderungen durchzumachen, aber wohlbemerkt, auch wieder nur einmal durchzumachen. Es giebt also, allgemein gesprochen, Zustandsänderungen, welche durch die eigene Energie eines Systems veranlasst werden, welche aber gleichwohl zu einem Endzustand führen, aus welchen das System in seinen Anfangszustand nur durch Ersatz eines Teiles seiner Energie durch fremde Energie zurückgeführt werden kann; unter fremder Energie verstehe ich natürlich nur solche, die nicht von dem System selbst herrührt.

Zustandsänderungen, auf welche diese Kriterien passen, und bei welchen Energie weder abgegeben noch aufgenommen wurde, will ich als **finitive** Zustandsänderungen bezeichnen, weil sie ihrer Natur nach stets zu einem Endzustande führen, und nur eine begrenzte Zeit lange stattfinden können, um dann ein Ende zu finden.

Muss ein Körper zum Behufe seiner Zustandsänderung Energie von einem äusseren aufnehmen, oder an einen äusseren abgeben, dann betrachte ich künftig immer beide Körper als ein Ganzes und fasse ihre zusammengehörigen Zustandsänderungen als eine Zustandsänderung auf. Unter diesem Vorbehalt bezeichne ich dann alle Zustandsänderungen, die zu ihrer Umkehrung fremder Energie bedürfen, als finitiv, dagegen alle, welche dazu keiner fremden Energie bedürfen, als **konservativ**. Konservativ sind z. B. alle periodischen Zustandsänderungen, wenn sie durch keinen Energieaustausch mit äusseren Körpern bedingt werden. Ein vollkommen elastischer Ball, welcher im luftleeren Raume auf eine

ebensolche Unterlage fällt, um immer wieder abzuprallen und in die gleiche Höhe zu steigen, ist ein treffendes Beispiel dieser Art.

Ein anderes Beispiel bietet jede Wellenbewegung eines vollkommen elastischen Mediums. Richtig geformte Spiegel genügen hier, um von jedem beliebigen Augenblicke an die Wellen dahin zu leiten, wohin man sie wünscht, und gestatten daher auch eine genaue Herstellung der Bewegung jenes Punktes oder Körpers, von dem die Wellen ausgegangen sind. Das grossartigste Beispiel konservativer Zustandsänderungen bietet uns aber unser Planetensystem, sofern im Weltraum wirklich kein widerstrebendes Medium gegeben ist, und mögliche Zusammenstösse mit anderen Weltsystemen ausser Betracht bleiben. Keinenfalls ist es schwierig, sich ein System vorzustellen, welches als völlig konservativ zu bezeichnen wäre.

Als konservativ bezeichne ich ferner naturgemäss auch solche Anordnungen von Körpern, welche zwar nicht von selbst periodisch in ihren Anfangszustand zurückkehren, welche aber durch passende Kombinationen mit anderen Körpern dazu gebracht werden können, ohne ihre Energie gegen fremde austauschen zu müssen. Denken wir uns beispielsweise im luftleeren Raum eine Reihe von ruhenden, sich berührenden, vollkommen elastischen Kugeln in sonst willkürlicher Anordnung reibungslos als Pendel aufgehängt, und erteilen wir einem derselben eine gewisse Elongation und lassen es dann gegen die übrigen stossen, so haben wir ein Problem, welches an Kompliziertheit kaum etwas zu wünschen lässt. Kennen wir aber die Verhältnisse des Systems genau genug, so können wir es mit Hilfe ruhender, vollkommen elastischer Schirme jedenfalls dahin bringen, dass sämtliche Kugeln wieder zur Ruhe kommen, und ihre ganze lebendige Kraft jener Kugel zurückgeben, von welcher die Bewegung ausgegangen ist, worauf sich die ganze Erscheinung genau in der ursprünglichen Weise wiederholen kann. Ein System, welches bloss konservative Zustandsänderungen erleiden soll, muss begreiflicherweise in absolutem Temperaturgleichgewichte sein, und darf bloss Zentralkräften unterliegen, d. h. es muss frei von Reibung, Widerstand des Mittels und ähnlichen Einflüssen sein. Solche Anordnungen von Körpern werden in der Mechanik konservative Systeme ge-

nannt, und dies veranlasste mich, ihre Zustandsänderungen als konservative zu bezeichnen. Ihr Studium ist Gegenstand der Mechanik, und daher nicht unsere Aufgabe.

Es sei mir gestattet, hier eine Bemerkung einzuschalten. Die hier aufgestellte Unterscheidung konservativer und finitiver Naturerscheinungen liegt gewiss in der Natur der Sache, aber die darauf bezüglichen Erwägungen sind uns so wenig geläufig, dass ich oft wahrnehmen konnte, wie ein und derselbe Zuhörer, mit welchem ich den Gegenstand besprach, einmal an der Existenz wirklich finitiver Zustandsänderungen Zweifel aussprach, um bald darauf zu behaupten, dass es streng genommen keine einzige konservative Erscheinung giebt. Es giebt keine vollkommen elastischen Körper, keinen absolut leeren und daher von Reibung und Widerstand des Mittels freien Raum. Das ist allerdings richtig, zeigt aber nur, dass konservative Erscheinungen in aller Strenge nicht bestehen, und nur eine willkürliche, wenn auch oft zweckmässige Abstraktion von nebensächlichen, störenden Umständen sind. Um so sicherer ist aber dann die Existenz wirklich finitiver Erscheinungen. Nach der Definition kann es nur konservative und finitive Zustandsänderungen geben, dagegen keine Zustandsänderungen, die ein Mittelding zwischen beiden wären.

Zur Beurteilung der finitiven und konservativen Natur einer Zustandsänderung ist es notwendig, im Vorhinein alle an ihr beteiligten Körper in Betracht zu ziehen, und sie als ein einziges System aufzufassen. Da eine Aufnahme oder Abgabe von Energie ohne Zustandsänderung nicht denkbar ist, so kann ein System von Körpern, welches sämtliche untereinander zusammenhängenden Zustandsänderungen umfasst, Energie weder aufnehmen noch abgeben, es enthält nach der Zustandsänderung genau dieselbe Energiemenge, wie vor derselben. Reicht nun diese Energiemenge vermöge ihrer Wirkungsfähigkeit aus, um das System ohne Beihilfe von aussen (d. h. ohne Aufnahme oder Abgabe von Energie) in den Anfangszustand zurückzubringen, dann war die Zustandsänderung konservativ. Ist sie dagegen für diesen Zweck unbrauchbar, so dass ein wenigstens teilweiser **Austausch** dieser Energie gegen fremde Energie notwendig ist, so war die Zustandsänderung des Systems finitiv. Ein konservatives Körpersystem

kehrt entweder von selbst in seinen Anfangszustand zurück, oder es kann durch die blosse Gegenwart äusserer Körper (z. B. elastischer Schirme) dazu gebracht werden, ein **finitives** Körpersystem kann nur durch teilweisen Ersatz seiner **Energie** durch Energie fremder Körper in seinen Anfangszustand zurückgeführt werden. Es muss eine endliche Menge fremder Energie aufnehmen, und die entsprechende Menge seiner veränderten Energie nach aussen abgeben.

In diesen Definitionen liegt unzweifelhaft noch ein subjektives Moment; es ist der Fall denkbar, dass wir eine Erscheinung für finitiv halten, weil unsere mangelhafte Naturkenntnis uns keinen Weg zeigt, auf welchem wir sie ohne Anwendung fremder Energie rückgängig machen könnten. So ist es z. B. immerhin denkbar, wenn auch nicht wahrscheinlich, dass es einmal doch gelingen wird, das auf eine unelastische Unterlage gefallene Stück Blei auf Kosten der erzeugten Wärme zu heben, und beiden die ursprüngliche Form zu geben. Ob eine solche Annahme zulässig ist oder nicht, darüber wollen wir alsbald nähere Untersuchungen anstellen; aus den angeführten Beispielen geht aber wohl mit Sicherheit hervor, dass wir bisher eine derartige Naturkenntnis nicht besitzen, um jedem ruhig liegenden Körper auf Kosten seiner eigenen Wärme jene Bewegungen wieder zu erteilen, die er je einmal vordem gehabt hat, oder um ebenso eine glühend gewesene, jetzt in dem, von ihr erwärmten, Wasser liegende Eisenstange wieder glühend und das Wasser kalt zu künsteln, ohne dazu fremder Energie zu bedürfen. Auf dem Erdenrund liegen gewiss tausende Meteoriten, deren ursprüngliche Energie als unzerstörbar auch noch vorhanden ist, aber deshalb fällt es doch keinem dieser Körper bei, in den Weltraum zurückzukehren, um von dort aus gelegentlich seinen Sturz auf die Erde zu wiederholen. Wir müssen zugeben, dass es Zustandsänderungen giebt, bei welchen die Energie der beteiligten Körper ohne Änderung ihrer Menge doch eine solche Änderung ihrer Qualität erleidet, dass sie nach dem jetzigen Stand unseres Wissens entschieden als minderwertig angesehen werden muss. Wir müssen zugeben, dass es nach dem jetzigen Stand unseres Wissens Zustandsänderungen giebt, die wir thatsächlich nicht anders rückgängig machen und wiederholen können,

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

als durch Entfernung der zuerst wirksam gewesenen Energie (meist in Form von Wärme) und Zufuhr frischer Energie (Wärme von höherer Temperatur, mechanischer oder elektrischer Energie und dergl.).

3. Die Wirkungsfähigkeit der Energie kann nie zunehmen.

Es war jederzeit eine Lieblingsidee der Erfinder, eine Maschine zu konstruieren, welche Arbeit in unbegrenzter Menge liefern könnte, ohne eines neuen Antriebes oder neuer Nahrung wie Kohlen, Wasserzufluss mit Gefälle etc. zu bedürfen. So lange der Satz von der Erhaltung der Energie nicht bekannt war, musste ein solches Bestreben als gleichbedeutend mit der Absicht, Arbeit aus Nichts zu erzeugen, betrachtet, und konnte daher als thöricht bezeichnet werden; allein seitdem wir wissen, dass Energie nicht verloren geht, sondern nur ihre Form verändert, ist dieser Schluss in der angedeuteten Form nicht mehr gestattet. In der Natur giebt es überall Energie in Hülle und Fülle; jeder Körper enthält Wärme in unbekannter, aber jedenfalls bedeutender Menge, und jede Calorie Wärme kann (wie man gewöhnlich sagt) 424 Meterkilogramm Arbeit liefern. Ein perpetuum mobile könnte also wohl in der Weise gedacht werden, dass es Wärme nach Willkür in Arbeit verwandelt, ohne eine bleibende Änderung zu erleiden, durch welche es seine Leistungsfähigkeit einbüssen würde. Die gewonnene Arbeit geht meist ohnehin wieder in Wärme über, könnte dann neuerdings das perpetuum mobile passieren und so weiter. Gelänge es auf solche Art, die Fluten irgend eines Stromes nur um einen Grad abzukühlen und die gewonnene Wärme ganz in Arbeit umzusetzen, so hätten ganze Staaten Überfluss an mechanischer Energie, und selbst eine ganz flügellahme Phantasie vermag sich auf Grund einer solchen Voraussetzung das schönste Paradies zu konstruieren. Ein Wesen, welches mechanische Energie nach Willkür auf Kosten der Wärme erzeugen könnte, vermöchte die ganze Natur auf den Kopf zu stellen, und es ist fraglich, ob es je zur Wahrnehmung käme (wenn es dieselbe nicht schon von früher her besässe), dass es überhaupt Energie giebt; es befände sich ja in der Lage eines Kindes, welches eine auf-

gezogene Uhr in Gang gesetzt hat, und nun glaubt, dass es genüge, das Pendel in Schwingungen zu versetzen, um die ganze Uhr in Bewegung zu bringen. Solche Wesen sind die Menschen nicht. Alle unsere Energiequellen werden endlich erschöpft und brauchen fortwährend neue Nahrung. Jede Maschine, die wir konstruieren, geht nur so lange als sie getrieben wird, und ihre Triebfedern erlahmen schliesslich. Jede Energiequelle oder die gewonnene Energie selbst verändert sich derart, dass sie nach einmaliger Wirkung in einen Zustand übergeht, aus welchem sie nicht mehr in ihren Anfangszustand zurückkehrt. Daher ist es falsch zu sagen, jede Calorie Wärme könne 424_0 Meterkilogramm Arbeit leisten, denn nicht jede beliebige Calorie Wärme lässt sich in Arbeit verwandeln. Diese Umwandlung findet nur ausnahmsweise statt, sie ist nur unter ganz bestimmten Verhältnissen möglich, und wenn sie stattfindet, geschieht dies stets nur einmal und nie wieder, sofern nicht neue Ursachen für diese Erscheinung geschaffen werden.

Alle Zustandsänderungen, bei welchen auf Kosten anderer Energieformen frei verfügbare Energie erhalten werden kann, finden nur nach der einen Richtung statt, dagegen nicht mehr freiwillig in der genau entgegengesetzten, obschon die Energiemenge durch sie nicht verändert wird. Wenn also das perpetuum mobile noch nicht erfunden ist, und wenn alle Bestrebungen, ein solches zu erfinden, nach wie vor als thöricht gelten müssen, so beweist dies wohl wenigstens so viel, dass der Energiesatz allein nicht geeignet ist, um die Möglichkeit oder Unmöglichkeit einer Zustandsänderung zu beurtheilen. Wenn eine Zustandsänderung stattfindet, so wissen wir, dass sie dem Gesetze der Erhaltung der Energie unterliegt, aber ob sie stattfinden kann oder nicht, dies zu beurteilen gestattet der Energiesatz nicht.

Der Satz von der Erhaltung der Energie bedarf also einer Ergänzung, welche durch die vorhin gemachte Wahrnehmung gegeben ist, dass der Energie je nach Umständen resp. auch nach ihrer Form eine verschiedene Wirkungsfähigkeit zukommt. Es giebt Zustandsänderungen, bei welchen schliesslich ein Gleichgewichtszustand eintritt, welcher dadurch charakterisiert ist, dass er nur durch Wechselwirkung der bezüglichen Kör-

per mit anderen Körpern geändert werden kann; speziell kann der Anfangszustand des Systems nur durch Ersatz eines Teiles der vorhandenen Energie durch **fremde** Energie hergestellt werden, woraus folgt, dass bei Zustandsänderungen, welche zu einem physikalischen und chemischen Gleichgewichtszustand führen, die Wirkungsfähigkeit ihrer ursprünglichen Energieformen abnimmt. Die Wirkungsfähigkeit der Energie kann aber nie zunehmen, sonst müsste ein im Gleichgewichte befindliches System jeden Anfangszustand einnehmen können, welchen es je vordem inne hatte. Es gäbe keinen Gleichgewichtszustand und keine gesetzmässige Folge von Zustandsänderungen. Kein Satz ist so gewiss wie der, dass eine gegebene Ursache nur eine, vollkommen bestimmte, Wirkung haben kann. Wenn irgendwo unter gegebenen Umständen irgend eine Zustandsänderung möglich ist, so haben die betreffenden Körper gewiss keine Wahl, welche Zustandsänderung sie durchzumachen belieben. Mischen wir nun beispielsweise in einem Calorimeter unter sorglicher Vermeidung aller Wärmeverluste Wasser, Schwefelsäure, Ätzkali und schwefelsaures Kali, so ist eine Herstellung des Anfangszustandes nur bei genauer Kenntnis desselben möglich. Wäre eine selbstthätige Trennung der nun verbundenen Körper möglich, d. h. könnten sie durch irgend eine Kunst, aber ohne Anwendung fremder Energie, dazu gebracht werden, dass sie die ursprünglichen Verbindungen zurückbilden, dann müssten sich die Teilchen der Schwefelsäure und des Ätzkalis gemerkt haben, wieviel Wasser jedes davon vorhin gebunden hatte, und die Moleküle des schwefelsauren Kalis müssten sogar wissen, ob sie erst im Calorimeter entstanden oder fertig hineingebracht wurden, und ob das letztere in Form von Krystallen oder in Lösung geschah. Da man nun den chemischen Elementen und Verbindungen kein solches Gedächtnis zumuten kann, und da eine ganze Reihe von Anordnungen möglich ist, bei welchen zuletzt genau dieselbe Zusammensetzung der Mischung, dieselbe Wärmeentwicklung etc. resultiert, so müsste offenbar den Bestandteilen des Calorimeterinhaltes die freie Wahl übrig bleiben, welche von den ursprünglich möglichen Anordnungen sie als ihren Anfangszustand anzusehen belieben. Es wäre also nicht nur eine, sondern gleich eine unendliche Anzahl von Zustandsände-

rungen möglich, die alle gar keine begreifbare Ursache hätten. Genau ebenso ist es mit dem Stück Blei, welches wir auf die unelastische Unterlage fallen liessen; seine jetzige Form, Lage und Temperatur kann es auf unendlich viele verschiedene Arten erlangt haben, und da ihm unmöglich die Wahl zukommen kann, welche davon es wieder einnehmen will, so kann es offenbar keine von den möglichen ursprünglichen Anordnungen erlangen; es kann nie und nimmermehr irgend eine davon erreichen, sofern es nicht durch entsprechenden Aufwand äusserer Energie dazu gezwungen wird. Wenn ich also früher bemerkt habe, dass vielleicht doch eine Umkehrung finitiver Erscheinungen ohne Aufwand äusserer Energie denkbar sei, so habe ich damit nur jene Meinung ausgesprochen, welche sich höchst wahrscheinlich im Leser selbst laut gemacht hätte; man sträubt sich unwillkürlich gegen den Satz, dass nur fremde Energie die Folgen einer Zustandsänderung beheben kann, welche ohne Änderung des Energieinhalts abgelaufen ist und zu einem Gleichgewichtszustand geführt hat. Man würde jeden für thöricht erklären, der eine Bleikugel durch einfaches Erwärmen zum Fliegen in die Höhe bringen wollte, aber wenn die Kugel in die Höhe geschleudert und durch den Sturz auf den Boden erwärmt wurde, dann hat man Skrupel, ob vielleicht nicht doch so etwas möglich sei. Allein es muss wirklich finitive Zustandsänderungen geben, sonst erhielte die Natur ein ganz anderes, unverständliches Ansehen. Wenn es regnet, stände es den Regentropfen frei, wieder von der Erde abzuprallen, zurück in die Höhe zu steigen und dort in die ursprüngliche Wolke verwandelt ins Meer zurückzukehren — oder auch nicht, wenn es ihnen gerade so gefällig wäre. Wenn wir eine Speise geniessen, so könnte sie nach Gefallen unser Blut, unsere Muskeln und Sehnen regenerieren, um in einer Anwandlung von böser Laune wieder ihre frühere Form anzunehmen, und uns im Stiche zu lassen. Auf unseren Eisenbahnen verkehren alljährlich Tausende von Zügen, und niemandem fällt es bei zu glauben, die von ihnen verfrachteten Güter könnten willkürlich auf ihren früheren Standort zurückkehren, um eventuell neuerdings ihre Reise anzutreten. Die Energie, mit welcher die berühmte Pyramide von Cheops gebaut wurde, existiert gewiss heute noch, aber dies giebt ihren

Bausteinen kein Recht, in ihre früheren Lagerstätten zurückzureisen.

Wenn es keine finitiven Zustandsänderungen geben würde, so könnten sich aus Steinkohlen die ursprünglichen Pflanzen zurückbilden, die Sonne würde nie altern, und das perpetuum mobile wäre nie gesucht worden, weil es überall vorhanden wäre; Energie wäre ein unmöglicher Begriff; überdies gäbe es kein Leben und kein Sterben, keine Verdauung und kein Denken.

Wir haben bei den früheren Betrachtungen festgestellt, dass es im Gegensatz zu konservativen Zustandsänderungen auch finitive giebt. Dieselbe Thatsache lässt sich auch in der Weise ausdrücken, dass der Energie je nach Umständen eine verschiedene Wirkungsfähigkeit zukommt, und dass diese Wirkungsfähigkeit manchmal abnimmt. Wir sehen nun, dass die Abnahme der Wirkungsfähigkeit eine logisch notwendige Folge jeder finitiven Zustandsänderung ist, und dass also die Zunahme der Wirkungsfähigkeit der Energie überhaupt unmöglich ist, dass dagegen oft eine Abnahme derselben stattfindet, weil es wirklich finitive Zustandsänderungen giebt. Wir müssen eben zugeben, dass wir den ganzen gegenwärtigen Gang der Naturerscheinungen nur unter der Voraussetzung verstehen können, dass es keine Zustandsänderung giebt, bei welcher die beteiligte Energie eine Zunahme ihrer Wirkungsfähigkeit erfahren könnte, denn ein solcher Vorgang wäre gleichbedeutend mit der Herstellung eines perpetuum mobile, mit dem Eintreten einer Wirkung, die nicht nur keine Ursache, sondern auch keine bestimmte Richtung, keinen zwangsläufigen Gang hat. Es wäre dies die reine Anarchie in der Natur. Die wahre Triebfeder der Naturerscheinungen ist also nicht die Energie an und für sich, denn die ist überall in genügender Menge vorhanden, um jede erdenkliche Zustandsänderung zu veranlassen, sondern die Wirkungsfähigkeit der Energie. Die Energiemenge ist unveränderlich, aber ihre Qualität, ihre Wirkungsfähigkeit nimmt durch finitive Zustandsänderung ab. Energie verschwindet nicht, aber degeneriert, erschöpft sich, verdirbt.

In welcher Weise diese Entwertung der Energie zu stande kommt, werden wir später näher erörtern. Aus dem Vorstehenden ist wohl schon ersichtlich, dass sie meist durch eine Änderung

der Energieform, Ausgleich von Temperaturdifferenzen, sowie durch hinterbleibende Zustandsänderungen jener Körper erfolgt, welche entweder als Energiequellen gewirkt oder die Umwandlung einer Energieform in die andere vermittelt haben.

4. Wärmetransmission ist stets finitiv.

Es liegt nun nahe, zur speziellen Betrachtung verschiedener finitiver Zustandsänderungen überzugehen. Nach unseren Definitionen vermögen wir wohl jede einzelne Zustandsänderung zu prüfen, ob sie finitiv oder konservativ ist, ob also zu ihrer genauen Wiederholung ein teilweiser Ersatz der eigenen Energie durch fremde Energie nötig ist oder nicht; allein es ist doch wünschenswert, in vorhinein zu wissen, welche Zustandsänderungen finitiv verlaufen. In der That ist es leicht, darüber einen sehr allgemeinen Satz auszusprechen. Es lässt sich nämlich beweisen, dass jeder Vorgang, bei welchem Wärme von einem Körper auf den andern übergeht, finitiv ist. Wir wissen, dass der Wärme ein Streben innewohnt, von wärmeren auf kältere Körper überzugehen, wenigstens ist wohl nicht der mindeste Zweifel daran möglich, dass durch Wärmeleitung die Wärme stets nur vom wärmeren auf den kälteren Körper übergeht, und dass sich beide beteiligten Körper auf diese Weise einem Temperaturgleichgewicht nähern, welches dann streng erreicht ist, wenn die Temperaturdifferenz verschwunden ist. Temperaturgleichgewicht ist eben ein Zustand, welcher durch die Wärme der im Gleichgewicht stehenden Körper nicht mehr geändert werden kann, und dessen Änderung andere Einwirkungen erfordert. Dies liegt in der Definition des Temperaturgleichgewichtes, ja im Begriff der Temperatur selbst, und ist daher eine feststehende Thatsache, die niemand leugnen darf, wer je ein Thermometer benützen will. Nun kann die Temperatur eines Körpers auch durch innere Energie desselben geändert werden, und es ist also doch noch einigermassen fraglich, ob die Wärmeleitung finitiv ist, d. h. ob zu ihrer genauen Wiederholung fremde Energie nötig ist. Man sieht nun leicht ein, dass innere Energie eine genaue Herstellung des Anfangszustandes nicht bewirken kann. Angenommen beispielsweise, dass wir Knallgas von höherer Tem-

peratur als die Umgebung haben, und dass sich dieser Temperaturunterschied durch Wärmeleitung ausgleicht. Entzünden wir nun das Knallgas, so erhalten wir abermals eine Temperaturdifferenz, aber die Temperatur der Umgebung sinkt dabei nicht auf das ursprüngliche Mass, und das Knallgas geht in Wasserdampf über. Die Verhältnisse liegen jetzt ganz anders, die jetzt folgende Wärmeleitung findet zwischen einem ganz veränderten Körper zu jenen statt, die durchaus nicht in ihren ursprünglichen Anfangszustand zurückgeführt worden sind. Genau dasselbe gilt in jedem anderen Fall, wo durch innere Energie Temperaturdifferenzen hervorgerufen werden. Somit ist zur Herstellung des Anfangszustandes jede innere Energie untauglich, weil sie den Zustand des einen Körpers noch weiter verändert, als es schon vordem geschehen ist, und weil sie den Anfangszustand der Umgebung ebensowenig herstellt. Wir dürfen somit zuverlässig überzeugt sein, dass Wärmeleitung ein unbedingt finitiver Vorgang ist, und dass ihre genaue Wiederholung notwendig äussere Energie erfordert.

Es fragt sich nun, ob andere thermische Vorgänge, z. B. Strahlung und dergleichen, finitiv sind. Sofern sie irgendwie mit einer Wärmeleitung verbunden sind, müssen sie auch finitiv sein. Dagegen sind thermische Vorgänge denkbar, bei welchen keine Wärmeleitung stattfindet, z. B. die adiabatische Kompression oder Expansion. Wenn eine Schallwelle sich in der Luft verbreitet, so wissen wir, dass abwechselnde Verdichtungen und Verdünnungen der Luft stattfinden, und somit abwechselnd ein Steigen und ein Sinken ihrer Temperatur erfolgt. Sofern nun die Luft als vollkommen elastisch angesehen werden darf, sofern sie also keinen Teil der Schallwelle absorbiert, so kann sich dieser Vorgang unbegrenzt lange wiederholen, und kann also konservativ sein. Natürlich darf dann auch keine Reibung der Luft an anderen Körpern stattfinden. Dass Reibung stets finitive Zustandsänderungen veranlasst, ist wohl ohne weiteres klar, denn es ist eine selbst Kindern geläufige Thatsache, dass bewegte Körper durch Reibung zur Ruhe kommen. Thermische Zustandsänderungen, bei welchen keine Energie als Wärme von einem Körper auf den andern übertragen wird (also keine Wärmeleitung stattfindet),

können also konservativ sein; ob und wann sie es wirklich sind, ist eine weitere Frage, die nur bei näherer Betrachtung jedes einzelnen Falles entschieden werden kann. Wir wollen nur beweisen, dass jede Wärmeerscheinung finitiv ist, sofern bei derselben einem Körper Wärme entzogen und einem anderen mitgeteilt wird; wir wollen beweisen, dass in solchen Fällen zur genauen Herstellung des Anfangszustandes Abgabe eines Teiles der vorhandenen und Aufnahme fremder Energie erforderlich ist. Es sind hier verschiedene Fälle möglich; es bleibt entweder die Wärmemenge unverändert, oder sie geht teilweise in andere Energieformen über, oder endlich sie wird auf Kosten anderer Energieformen vergrössert. Sei dem wie immer, so kann die Übertragung der Wärme nur entweder in demselben Sinne stattfinden wie die Wärmeleitung, d. h. vom wärmeren Körper zum kälteren, oder entgegen der Wärmeleitung, vom kälteren zum wärmeren. Findet sie in derselben Richtung statt wie die Wärmeleitung, so ist der Gesamtzustand am Ende derselbe, als wenn Wärmeleitung stattgefunden hätte, und ausserdem vielleicht noch eine konservative Umwandlung von Wärme in andere Energieformen oder umgekehrt. Wärmeleitung ist aber finitiv, sie kann nur durch fremde Energie rückgängig gemacht werden. Das System von Körpern, welches alle diese Zustandsänderungen umfasst, und somit die ganze ursprüngliche Energie enthält, ist daher jetzt in einen Zustand gelangt, in welchen es genau auch durch Wärmeleitung kommen konnte; da die dabei beteiligten Körper unmöglich wissen können, auf welche Weise sie in diesen Zustand kamen, so lässt sich der Vorgang nicht willkürlich oft wiederholen, denn die Wärmeleitung erfordert notwendig fremde Energie, um sich genau wiederholen zu können, und wiederholt sich auch wieder nur einmal. Daher erfordert die genaue Wiederholung des Vorganges, also die Herstellung des Anfangszustandes, ebenso einen teilweisen Austausch der vorhandenen Energie gegen fremde, als wenn wirklich Wärmeleitung stattgefunden hätte.

Findet daher weiter Wärmeübertragung entgegen der Wärmeleitung statt, so ist sie mit einem Energieaustausch verbunden, und erfolgt nur insofern, als die Bedingungen desselben gegeben sind. Ausser den beiden Körpern, wovon einer die Wärme bei niederer

Temperatur abgiebt und der andere Wärme bei höherer Temperatur aufnimmt, müssen daher an der Zustandsänderung noch weitere Körper beteiligt sein; es ist nun klar, dass der ganze Komplex dieser Zustandsänderungen finitiv sein muss, sonst wäre seine genaue Umkehrung, die Übertragung der Wärme von höherer Temperatur auf die niedere nebst Begleiterscheinungen ohne Energieaustausch möglich; die an sich finitive Übertragung der Wärme im Sinne des Temperaturgefälles müsste durch Verbindung mit anderen (finitiven oder konservativen) Vorgängen konservativ werden, was absurd ist, weil es zum perpetuum mobile führen würde.

Man muss bei diesen Überlegungen festhalten, dass es nur finitive und konservative Vorgänge geben kann, dagegen kein Mittelding zwischen beiden. Ein Vorgang der zum Teil aus konservativen Zustandsänderungen und zum Teil aus finitiven besteht, ist als Ganzes betrachtet eben auch finitiv, weil zu seiner genauen Wiederholung ein teilweiser Ersatz der vorhandenen Energie durch fremde notwendig ist. Ein konservativer Vorgang kann nur sich selbst wiederholen, aber natürlich keine Wiederholung eines daneben verlaufenden finitiven Vorgangs veranlassen, sonst wäre ja das perpetuum mobile fertig.

Findet eine Wärmeübertragung ohne jede Komplikation statt, bleibt also die Wärmemenge dabei ganz unverändert, so kann sie nur in demselben Sinn erfolgen, wie die Wärmeleitung selbst, weil sie sonst eine Umkehrung derselben wäre, die nur unter Aufwand fremder Energie möglich ist. Daher kann durch Wärmestrahlung auch nur eine Übertragung der Wärme von wärmeren auf kältere Körper veranlasst werden. Dieser Satz wurde übrigens von Clausius gegen Rankine aus den bekannten Gesetzen der Wärmestrahlung erwiesen. Rankine glaubte, dass durch Anwendung von Brennspiegeln oder Brenngläsern eine höhere Temperatur erzeugt werden könne, als sie der wärmestrahlende Körper selbst hat; er übersah aber dabei den Umstand, dass diese Apparate die beiden Strahlenbündel, welche zwischen den bezüglichen Körpern hin- und hergehen, genau gleich beeinflussen. Auch käme man ja nach seiner Ansicht zu der absurden Folgerung, dass durch das Brennglas oder den Brennspiegel die vom wärmeren Körper kommenden Strahlen trotz ihrer Konzentration kälter würden. Durch Strah-

lung, geschehe sie direkt oder vermittelst der genannten Apparate, ändert sich eben die Temperatur der strahlenden Körper nur so lange, als die Menge der ausgesendeten Strahlen eine andere ist als die der empfangenen, und in der Art, dass die Temperatur steigt, so lange der Körper mehr Strahlen empfängt als er selber abgiebt, und umgekehrt. Überhaupt machte Clausius zum Ausgangspunkte seiner Untersuchungen einen Satz, welchen er zu verschiedenen Zeiten etwas verschieden formulierte: „Wärme kann nicht ‚von selbst' von einem kälteren Körper zu einem wärmeren übergehen."[1])

„Wärme kann nicht von einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen, wenn nicht gleichzeitig eine andere damit zusammenhängende Änderung eintritt."[2])

Clausius betrachtete diesen Satz als ein physikalisches Axiom, als eine fundamentale, aus den bekannten Thatsachen gewonnene ursprüngliche Induktion. Ich glaube meinerseits, dass dieser Satz auf noch allgemeinere Sätze, auf den Satz vom perpetuum mobile und den Satz vom zureichenden Grunde zurückführbar ist, und habe in diesem Sinn meine vorstehenden Betrachtungen abgefasst. Wir sehen bei der Wärmeleitung die Wärme freiwillig nur von wärmeren auf kältere Körper übergehen, und auf diese Thatsache stützte sich gewiss auch Clausius, als er sein Axiom verfasste.

Wenn wir konstatieren, dass die Übertragung der Wärme von einem Körper auf den anderen stets finitiv ist, so sagt dies, dass zur Herstellung des Anfangszustandes fremde Energie, also ein äusserer Zwang erforderlich ist; daraus folgt ohne weiteres, dass Wärme „ohne Zwang" „von selbst" nur nach einer Richtung übergeht, die konventionell als die Richtung zur niederen Temperatur bezeichnet wird, und dass zur Bewegung derselben in entgegengesetzter Richtung fremde Energie, äussere Zustandsänderungen notwendig sind. Mag man also den Clausiusschen Satz lieber als eine an sich feststehende Induktion aus den bekannten Wärmeerscheinungen betrachten, oder ihn, wie es schon vielfach und auch hier geschehen ist, als eine Folgerung aus dem Satz von der Unmöglichkeit des perpetuum mobile, resp. aus dem Satz, dass

[1]) Clausius, Abh. über die mech. Wärmetheorie I, S. 50.
[2]) ibid. S. 134.

eine Ursache nur eine Wirkung haben kann, betrachten, immer kommen wir zum Schluss, dass Wärmetransmission stets finitiv ist.

Auf Grundlage dieses Satzes lassen sich viele Naturerscheinungen ohne weiteres in die Klasse finitiver Zustandsänderungen verweisen. So müssen alle Änderungen des Aggregatzustandes finitiv sein, weil sie mit einer Aufnahme oder Abgabe von Energie in der Form von Wärme verbunden sind. Dasselbe lässt sich von den chemischen Prozessen behaupten, denn sie finden ja in der Regel so statt, dass eine Produktion von Wärme auf Kosten der inneren Energie erfolgt, und die erzeugte Wärme auf äussere Körper so lange übertragen wird, bis Temperaturgleichgewicht eintritt. Aber auch die umgekehrte chemische Reaktion, die Zersetzung chemischer Verbindungen durch Wärme muss finitiv sein. Greift man auf die Definition finitiver Zustandsänderungen zurück, wonach jene Zustandsänderungen finitiv sind, die zu einem Gleichgewichtszustande führen, aus welchem das betreffende System nur durch teilweisen Austausch der eigenen gegen äussere Energie in den Anfangszustand zurückgeführt werden kann, so erkennt man leicht, dass alle chemischen Prozesse ohne Ausnahme finitiv sein müssen, und dass auch die Erscheinungen der Mischung verschiedener Flüssigkeiten oder Gase sowie die Lösungsprozesse finitiv sein müssen. Wer könnte wohl zugeben, dass aus Kochsalz und Wasser „freiwillig" (ohne Einwirkung äusserer Energie) Salzsäure und Ätznatron werden kann, so dass beide Körper nach Willkür entweder nach verschiedenen Weltgegenden versendet oder abermals durch blosses Mischen chemisch vereinigt werden könnten? Oder dass es unseren versüssten oder gesalzenen Speisen freisteht, entweder süss resp. salzig zu bleiben, oder den Zucker resp. das Salz in ursprünglicher Form abzustossen, um ungesalzen oder unversüsst zu werden? Hält man in solcher Weise Umschau, so findet man bald, dass konservative Zustandsänderungen fast immer nur Abstraktionen von den wirklichen Erscheinungen sind, und dass fast alle Zustandsänderungen finitiv sind, und zwar geradezu deshalb finitiv sind, weil sie entweder mit einer, durch Reibung oder ähnliche Widerstände bedingten Wärmeerzeugung oder mit einer Wärmetransmission verbunden sind.

5. Die Wirkungsfähigkeit verschiedener Energieformen.

Bei jeder finitiven Zustandsänderung nimmt die Wirkungsfähigkeit der beteiligten Energie ab; es fragt sich nun, ob wir Sätze aufstellen können, die im vorhinein die Wirkungsfähigkeit der Energie nach ihrer Form zu beurteilen gestatten.

Denken wir beispielsweise an die früher angeführten konservativen Zustandsänderungen, so ist klar, dass die bei ihnen bethätigten Energieformen keine Änderung ihrer Wirkungsfähigkeit erleiden, und somit sämtlich eine gleiche Wirkungsfähigkeit besitzen. Es sind dies jene Energieformen, die von wahren Centralkräften herrühren und bei welchen keine Reibung, kein Widerstand des Mittels, unvollkommene Elastizität u. dgl. in Betracht kommt; insbesondere sind also die potentielle Energie der Schwere, lebendige Kraft der Massen, Spannkraft der Elastizität resp. auch der reibungslosen Wellenbewegungen zu nennen. Diese Energieformen sind das Feld für die Untersuchungen der reinen Mechanik, und dürfen wohl mit dem gemeinsamen Namen mechanischer Energie bezeichnet werden. Sie sind bezüglich ihrer Wirkungsfähigkeit völlig gleichwertig, und somit bei gleicher Menge im vollen Sinn des Wortes äquivalent. Auch über andere Energieformen lassen sich Sätze bezüglich ihrer Wirkungsfähigkeit aufstellen, nur muss man dabei vorsichtig zu Werke gehen. Man darf nie vergessen, dass jeder Körper innere Energie besitzt, und darf eventuelle Änderungen in ihrer Wirkungsfähigkeit nicht übersehen. Wenn wir durch Wärme Schiesspulver entzünden, so wird wohl die daraus resultierenden Zustandsänderungen Niemand auf die Rechnung der angeführten Wärme allein setzen wollen. Wenn wir dagegen eine Gasmasse in einen Cylinder mit dichtschliessendem, beweglichen Kolben bringen, und nun durch geringe Entlastung des Kolbens eine Expansion des Gases bewirken, und weiter durch Wärmezufuhr die Temperatur des Gases konstant halten, so können wir auf Kosten der zugeführten Wärme am Kolben eine ganz beträchtliche mechanische Arbeit erhalten. Wie leicht wäre da der Schluss gemacht, dass die Wirkungsfähigkeit der erhaltenen Arbeit kleiner ist als die der zugeführten Wärme, während man doch sagen müsste, dass die Wirkungsfähig-

keit der erhaltenen Arbeit plus der Wirkungsfähigkeit der inneren Energie der expandierten Gasmasse kleiner ist, als die Wirkungsfähigkeit der zugeführten Wärmemenge plus der ursprünglichen Wirkungsfähigkeit der inneren Energie des noch nicht expandierten Gases.

Dass die Wirkungsfähigkeit der inneren Energie des Gases bei diesen Vorgängen eine wichtige Rolle spielt, geht ja schon daraus hervor, dass das Gas auch ohne Wärmezufuhr, nur vermöge seiner inneren Energie, Arbeit leisten kann, wenn wir auf die Erhaltung der konstanten Temperatur verzichten und es ohne weiteres expandieren lassen. Die innere Energie des Gases hat also schon an und für sich die Fähigkeit, eine Zustandsänderung des Gases zu veranlassen. Ferner ist ja klar, dass nicht jeder Körper ebenso wie das Gas Wärme in Arbeit verwandeln kann, woraus auch hervorgeht, dass bei dieser Umwandlung der Wärme die innere Energie des Gases die Hauptrolle spielt. Durch sie kommt eventuell die Temperaturdifferenz zu stande, welche zur Überführung der Wärme von der Umgebung auf das Gas notwendig ist.

Für das Folgende sei hier noch die (wohl selbstverständliche) Bemerkung eingeflochten, dass die innere Energie eines Körpers nicht nur nach ihrer Menge, sondern auch nach ihrer Wirkungsfähigkeit genau dieselbe wird, wenn der Körper genau in den Anfangszustand zurückgeführt wird. Mögliche Änderungen in der Wirkungsfähigkeit der inneren Energie der bei einer Zustandsänderung beteiligten Körper dürfen also nie vernachlässigt werden. In unserem Beispiel können wir nun auch sagen, dass die Wirkungsfähigkeit der Wärme, welche dem expandierenden Gase behufs Erhaltung der konstanten Temperatur zugeführt werden musste, grösser ist, als die algebraische Summe aus der Wirkungfähigkeit der gewonnenen mechanischen Arbeit, und der Änderung der Wirkungsfähigkeit der inneren Energie. Nun aber ist der Vorgang umkehrbar, d. h. es kann durch Kompression des Gases wieder fast dieselbe Wärmemenge frei werden; allerdings werden dabei nicht genau die ursprünglichen Verhältnisse hergestellt, so dass sich der Vorgang ohne Energieersatz genau wiederholen könnte. Selbst wenn wir von der möglichen

Reibung des Kolbens absehen, so ist doch zur Kompression ein kleiner Überdruck auf den Kolben nötig, während zur Expansion umgekehrt das Gas einen grösseren Druck haben müsste. Hat das Gas in beiden Fällen ganz genau dieselbe Temperatur, so empfängt es doch einmal Wärme, somit muss es kälter sein als der Körper, von dem die Wärme herstammt, während es das andere Mal Wärme abgiebt, woraus folgt, dass der wärmeaufnehmende Körper kälter sein muss. Wenn wir also das Gas aufeinanderfolgend zuerst bei konstanter Gastemperatur expandieren und dann genau auf das ursprüngliche Volum komprimieren, so geht dabei Wärme von dem ersten, wärmeren, dem Gas Wärme zuführenden Körper auf einen zweiten, kälteren, vom Gas Wärme aufnehmenden Körper über, und überdies haben wir einen Verlust an mechanischer Arbeit, indem wir bei der Kompression mehr Arbeit in Wärme verwandeln, als wir vorhin durch den entgegengesetzten Vorgang gewonnen haben. Die Erscheinungen der Gasexpansion sowohl als der Gaskompression sind somit finitiv, aber es kann der Verlust an Wärmegefälle und an äusserer Arbeit so klein gedacht werden, als man nur wünscht. Ohne diese Verluste ist allerdings keine der angenommenen Erscheinungen möglich, aber die Verluste können beliebig klein sein. Dann darf man aber schliessen, dass die Wirkungsfähigkeit der Wärme, welche ohne Temperaturgefälle (also genau bei der Temperatur des Gases) dem Gas mitgeteilt oder von ihm abgegeben würde, genau gleich ist der Summe der Wirkungsfähigkeiten des Grenzwertes der dabei gewinnbaren oder aufzuwendenden mechanischen Arbeit und der Änderung der Wirkungsfähigkeit der inneren Energie des Gases.

Diese Schlussweise, wobei von den thatsächlich stattfindenden Zustandsänderungen auf gewisse ideale, nicht realisierbare Zustandsänderungen übergegangen wird, bei welchen nämlich die thatsächlich finitive Zustandsänderung als eine konservative gedacht wird, ist das wichtigste Instrument der mechanischen Wärmetheorie; man darf nur nicht vergessen, dass diese idealen Zustandsänderungen eben nur Grenzfälle sind, die nie realisiert werden können. Die daraus gezogenen Schlüsse sind aber dennoch zuverlässig richtig. Um dies zu erweisen, wollen wir unser Bei-

spiel noch näher betrachten. Wir denken uns zuerst, dass wir das Gas unter Erhaltung einer konstanten Temperatur expandieren, und zwar in sonst gleicher Weise mehrmals hintereinander, wobei wir den äusseren Druck auf den Kolben immer genauer und genauer dem Gasdruck gleich machen, indessen so, dass der Gasdruck stets noch überwiegt. Die Expansion wird folgeweise immer langsamer und langsamer stattfinden, so dass ein immer kleineres und kleineres Wärmegefälle zwischen Gas und Wärmequelle hinreicht, um den Wärmebedarf zu decken. Als Grenzwert der denkbaren, aber freilich nicht mehr realisierbaren Verhältnisse (weil dann Gleichgewicht herrscht) kommen wir zu einem Druckunterschied Null zwischen Gasdruck und äusserem Druck auf den Kolben, und zu einem Temperaturgefälle Null zwischen Gas und Wärmequelle. Gehen wir dann zur Kompression über, so erhalten wir ebenso diesen Grenzwert des Druckunterschiedes gleich Null, und einen Grenzwert Null des Temperaturunterschiedes zwischen Gas und Wärme aufnehmendem Körper. Dann wäre die bei der Expansion gewonnene Arbeit genau gleich der bei der Kompression notwendigen Arbeit, und das Temperaturgefälle zwischen Wärmequelle und dem Wärme aufnehmenden Körper wäre Null — wenn nur die Dauer dieser Vorgänge nicht unendliche Zeit betragen müsste. Allein wir können uns diesen ideellen Verhältnissen in Wirklichkeit so weit nähern, als wir nur wünschen.

Bezeichnen wir nun die bei der Expansion zugeführte Wärmemenge mit w_1 und die bei der Kompression gewonnene mit w_2, so ist in Wirklichkeit immer $w_1 < w_2$, im Grenzfall aber $w_1 = w_2$ und überdies würde die Wärme genau auf den ursprünglichen Körper zurückkehren können, da ja kein Temperaturgefälle zwischen den beiden äusseren Körpern (Wärmequelle und Wärme aufnehmendem Körper) bestehen müsste, so dass sie durch einen einzigen, genügend grossen Körper ersetzbar wären, und daher auch die Wirkungfähigkeit derselben ungeändert bliebe.

Bezeichnen wir also die den Wärmemengen w_1 und w_2 zugehörigen, von ihrer Menge und Temperatur abhängigen Wirkungsfähigkeiten mit W_1 und W_2, so ist im Grenzfall $W_1 = W_2$, weil dann beide Wärmemengen in jeder Beziehung identisch werden.

Bezeichnen wir weiter die Wirkungsfähigkeit der inneren

Energie des Gases am Anfang der Expansion mit J_a und am Ende mit J_e, ferner die äussere Arbeit bei der Expansion mit a_1 und bei der Kompression mit a_2, so stehen die Wirkungsfähigkeiten derselben A_1 und A_2 stets im Verhältnis der Mengen $a_1 : a_2$, denn gleiche Mengen mechanischer Arbeit sind natürlich gleichwertig.

Für jede wirkliche Expansion ist daher

$$W_1 + J_a > J_e + A_1 \quad \text{oder} \quad W_1 > J_e - J_a + A_1,$$

für jede wirkliche Kompression

$$J_e + A_2 > J_a + W_2 \quad \text{oder} \quad W_2 < J_e - J_a + A_2,$$

für die ideelle Expansion oder Kompression wird

$$W_1 = W_2 \quad \text{und} \quad A_1 = A_2,$$

somit

$$W_1 = J_e - J_a + A_1$$

oder

$$W_2 = J_e - J_a + A_2.$$

In ganz analoger Weise können wir die Wirkungsfähigkeit jeder inneren Energie von Körpern messen, wenn wir im stande sind, einen Vorgang anzugeben, welcher bei einer bestimmten konstanten Temperatur je nach dem äusseren Druck oder ähnlichen Einflüssen vor und zurück verlaufen kann. Die Änderung der Wirkungsfähigkeit der inneren Energie $(J_e - J_a)$ erscheint dann immer als gleichwertig mit dem Grenzwert einer, zu diesem Vorgang erforderlichen Wärmemenge, resp. richtiger mit der Wirkungsfähigkeit des Grenzwertes dieser Wärmemenge von der bestimmten Temperatur des Vorgangs und der Wirkungsfähigkeit des Grenzwertes der eventuellen äusseren Arbeit.

$$J_e - J_a = W_1 + A_1.$$

Wir könnten dies ohne weiteres auf die Schmelzung des Eises, auf die Verdampfung des Wassers bei beliebigen Temperaturen, auf chemische Prozesse und ähnliche Vorgänge anwenden. Ohne uns in das Detail solcher Fragen einzulassen, sehen wir doch, dass wir fortan von der inneren Energie absehen können, sofern wir bei allen realen Vorgängen an ihre Stelle die Wirkungsfähigkeit der gewonnenen oder aufgebotenen äusseren Arbeit und die Wirkungsfähigkeit jener Wärmemenge von bestimmter Temperatur setzen, wie sie bei einem in der idealen Weise (ohne Verlust an Wirkungsfähigkeit) ausgeführt gedachten Zustandsänderung frei

würde. Um so grösser wird aber dadurch das Interesse an der Wirkungsfähigkeit der Wärme selbst. Da nun Wärme „von selbst" stets zu kälteren Körpern übergeht und dabei an Wirkungsfähigkeit abnimmt, so ist die Wirkungsfähigkeit einer bestimmten Wärmemenge um so kleiner, je niedriger die Temperatur. Die Temperaturskala ist somit auch eine Skala der Wirkungsfähigkeit der Wärme.

Es fragt sich nun, ob die Wirkungsfähigkeit der Wärme auch noch von anderen Umständen als der Temperatur abhängt, und ob speziell die chemische Natur des Körpers, von dem die Wärme stammt, von Einfluss ist. Schon die einfache Thatsache, dass z. B. das Sieden des Wassers durch jeden Körper bewirkt werden kann, der wärmer ist als 100° C., beweist wohl, dass ein solcher Einfluss nicht besteht. Angenommen übrigens, die Wärme eines Körpers, z. B. des Kupfers, sei im Haushalte der Natur mehr wert, als die des Bleies von gleicher Temperatur, so dass sie andere Zustandsänderungen veranlassen könnte als die letztere, so wird man doch zugeben müssen, dass man die Wärme des Bleies durch Überführung auf das Kupfer gleichwertig machen kann. Zur Überführung der Wärme von Blei auf Kupfer genügt es aber, wenn das Blei nur eine höhere Temperatur hat als Kupfer, ohne dass es auf die Höhe des Temperaturunterschiedes ankäme. Jede noch so kleine Temperaturdifferenz im angedeuteten Sinn genügt, woraus folgt, dass ihre Grösse völlig gleichgültig ist und dass sie im äussersten Falle auch Null sein könnte. Somit kann die Wirkungsfähigkeit der Wärme nicht von ihrem Träger abhängen. Andernfalls könnten nicht beliebige Körper von gleich hoher Temperatur im Gleichgewichte sein, und der Übergang der Wärme, z. B. vom Blei auf Kupfer, müsste aufhören, ehe beide gleiche Temperaturen annehmen.

Die Wirkungsfähigkeit der Wärme hängt also nur von ihrer Temperatur ab, ist dagegen völlig unabhängig von der Natur des Körpers, von welchem sie herstammt. Je höher die Temperatur, desto höher die Wirkungsfähigkeit der Wärme.

Nun dürfen wir behaupten, dass die Temperatur eines jeden Körpers durch Reibung und dergleichen, kurz durch Umwandlung von mechanischer Energie (lebendiger Kraft oder potentieller Ener-

gie) in Wärme noch erhöht werden kann. Mechanische Energie kann also in Wärme von beliebig hoher Temperatur umgesetzt werden, woraus folgt, dass ihre Wirkungsfähigkeit grösser ist, als die der Wärme von beliebig hoher Temperatur; wir können also mit Hilfe mechanischer Energie mindestens ebensoviele und ebensogrosse, meist aber eine grössere Zahl von Zustandsänderungen bewirken, als mit der gleich grossen Wärmemenge.

In welcher Beziehung steht wohl die Wirkungsfähigkeit der Wärme zu jener der Licht- und Wärmestrahlen?

Haben wir beispielsweise glühenden Natriumdampf, so verwandelt sich seine Wärme in Licht von bestimmter Wellenlänge und Intensität; letztere hängt von der Temperatur ab. Dabei findet nebenbei keine irgendwie geartete Änderung der inneren Energie eines weiteren Körpers statt, auf die wir Rücksicht zu nehmen hätten, so dass wir sagen dürfen, die Wärme (resp. die gleichwertige innere Energie des Natriumdampfes) verwandelt sich glatt in Lichtenergie. Daher kann dieses Licht keine grössere Wirkungsfähigkeit ausüben, als die gleiche Wärmemenge von der Temperatur des strahlenden Körpers, sondern nur eine gleiche oder kleinere. Da aber anderseits zwei Körper von gleicher Temperatur auch dann im Temperaturgleichgewichte bleiben müssen, wenn sie sich gegenseitig bloss Licht- und Wärmestrahlen zusenden, so ist ersichtlich, dass die Wirkungsfähigkeit ihrer Strahlen gleich sein muss der Wirkungsfähigkeit ihrer Wärme. Andernfalls könnte ja die Wirkungsfähigkeit der Wärme des einen durch Übergang auf den anderen abnehmen, und würde daher wirklich übergehen, d. h. das Temperaturgleichgewicht würde nicht bestehen können. Ebenso wie wir also früher aus der Thatsache des Temperaturgleichgewichtes zweier Körper auf die Gleichheit der Wirkungsfähigkeiten ihrer Wärme schliessen mussten, müssen wir auch auf die Gleichheit der Wirkungsfähigkeiten ihrer Licht- und Wärmestrahlen schliessen. Zugleich folgt aus derselben Thatsache die Gleichheit des Emissions- und Absorptionsvermögens eines und desselben Körpers bei gleicher Temperatur — sonst wäre ja ebenfalls durch Strahlung eine Störung des Temperaturgleichgewichtes eines Körpers notwendige Folge.

Es erübrigt uns daher nur noch die Energie der Elektrizität.

Soweit dieselbe durch ein Potential, d. h. durch mechanische Arbeit gemessen werden kann, kann elektrische Energie der mechanischen höchstens gleichwertig sein, keinesfalls aber eine Wirkungsfähigkeit besitzen, welche der gleichen Menge mechanischer Energie abgehen würde. In Lehrbüchern kann übrigens der Nachweis nachgesehen werden, dass in dynamoelektrischen Maschinen eine glatte Überführung von elektrischer Energie in mechanische Arbeit und umgekehrt denkbar, wenn auch wegen der Leitungswiderstände nicht streng ausführbar erscheint.[1]) Darnach sind beide Energieformen völlig gleichwertig, und gleiche Mengen derselben besitzen gleiche Wirkungsfähigkeit. Indessen ist es in neuerer Zeit wahrscheinlich geworden, dass Elektrizität unter Umständen ähnlich wie innere Energieformen auch eine kleinere Wirkungsfähigkeit haben kann, als mechanische Energie.

Im ganzen genommen besitzt mechanische Energie (d. h. lebendige Kraft und potentielle Energie) das Maximum der möglichen Wirkungsfähigkeit, während die Wärme eine mit der Temperatur des Körpers abnehmende Wirkungsfähigkeit besitzt. Die Wirkungsfähigkeit innerer Energieformen, also jener Energieformen, welche wir auf Rechnung der zwischen Atomen und Molekülen wirkenden Kräfte zu setzen pflegen, kann mit der Wirkungsfähigkeit einer gewissen Wärmemenge in Verbindung gebracht werden, während die der Licht- und Wärmestrahlen geradezu der Wirkungsfähigkeit einer „äquivalenten" Wärmemenge von der Temperatur des strahlenden Körpers gleich ist.

Im engsten Zusammenhange mit diesen Gesetzen steht natürlich die Umwandelbarkeit einer Energieform in die andere. Verwandeln wir eine Energieform in eine andere, so muss entweder die Wirkungsfähigkeit der neuen Energieform kleiner sein, als die der ursprünglichen, sofern der Vorgang finitiv ist, oder sie kann ihr höchstens gleich sein, sofern der Vorgang konservativ verläuft. Dabei erleiden immer zwei Körper eine Zustandsänderung, nämlich der Energie abgebende und der Energie aufnehmende; erleidet noch ein dritter Körper eine Zustandsänderung (wie z. B. das Gas in unserem früheren Beispiel), so kommen Änderungen seiner

[1]) Rühlmann, Mech. Wärmetheorie, I, S. 113.

inneren Energie in Betracht, so dass der Vergleich sich nicht mehr auf die beiden Energieformen beschränken lässt, und daher nicht mehr von der Wirkungsfähigkeit der beiden anderen Energieformen allein gesprochen werden kann. Schliessen wir daher solche Fälle aus, d. h. halten wir fest, dass ein Vergleich der Wirkungsfähigkeit zweier Energieformen nur dann thunlich ist, wenn wirklich nur zwei Energieformen gegenseitige Umwandlung erleiden, so dürfen wir behaupten, dass mit Ausnahme elektrischer Energie keine andere Energieform in die gleiche Menge mechanischer Energie übergehen kann. Wo es scheinbar geschieht, ändert sich gleichzeitig die Wirkungsfähigkeit anderer Energieformen, z. B. der inneren Energie eines dritten Körpers, so dass neben den eigentlich beabsichtigten Zustandsänderungen noch andere stattfinden. Anderenfalls müssten wir ja in einem Überfluss mechanischer Energie schwelgen, und wären nicht genötigt, unseren Bedarf an mechanischer Energie mühselig in Dampfmaschinen zu erzeugen, oder der Natur durch Turbinen, Windflügel und Segel abzutrotzen.

Als Umkehrung des obigen Satzes dürfen wir dann die Behauptung aufstellen, dass mechanische Energie eine vollkommene Umwandlung in die gleiche Menge jeder anderen Energieform zulässt; sie besitzt ja eine mindestens ebensolche, meist aber eine grössere Wirkungsfähigkeit, als die gleiche Menge jeder anderen Energieform, und kann daher unter Einbusse ihres Überschusses an Wirkungsfähigkeit in die gleiche Menge jeder anderen Energieform übergehen.

Dieser Satz hätte wohl keines Beweises bedurft, er ist vielmehr als Konsequenz der hier dargelegten Ansichten eine wertvolle Bestätigung ihrer Richtigkeit. Die zuerst ausgesprochene Umkehrung desselben ist allerdings der eigentlich streitige, oder wenigstens oft verkannte Punkt, um welchen sich unser Thema dreht. Auf Grundlage des Satzes, dass jede Energieform durch die gleiche Menge mechanischer Energie ersetzbar ist, können wir nun zur Messung der Wirkungsfähigkeit übergehen.

6. Messung der Wirkungsfähigkeit verschiedener Energieformen.

Um eine finitive Zustandsänderung rückgängig zu machen, das heisst den Anfangszustand sämtlicher an ihr beteiligten Körper derart herzustellen, dass sich die Zustandsänderung neuerdings, und zwar genau in der ursprünglichen Weise, wiederholen könne, ist es notwendig, äussere Energie zu Hilfe zu nehmen; es muss dem System dieser Körper ein gewisser Betrag von äusserer Energie mitgeteilt und ein gleicher Betrag seiner veränderten, entwerteten Energie entzogen werden. Ein solcher Vorgang ist also ausser den beabsichtigten Zustandsänderungen noch mit weiteren Zustandsänderungen verknüpft, wovon eine darin besteht, dass äussere Körper Energie verlieren, und die andere, dass äussere Körper eine gleich grosse, aber in Form und Wirkungsfähigkeit andere Energie aufnehmen.

Wir vermögen nun die bei einem solchen Vorgang in das System eintretende Energie jederzeit durch die gleiche Menge mechanischer Arbeit zu ersetzen, und sind also imstande, mit Aufbietung mechanischer Energie jede finitive Zustandsänderung rückgängig zu machen. Andererseits liefert die ursprüngliche, von selbst eintretende Zustandsänderung, die wir eben rückgängig zu machen beabsichtigen, oft selbst mechanische Arbeit; da sie trotzdem finitiv ist, ist offenbar die bei der ursprünglichen Zustandsänderung eventuell gewinnbare mechanische Arbeit **kleiner** als jene, welche zur Herstellung des Anfangszustandes erforderlich ist. In dem mehrmals besprochenen Beispiel eines fallenden unelastischen Körpers können wir mechanische Arbeit gewinnen, indem wir ihn auf der Schnur einer Rolle befestigen und einen leichteren Körper heben lassen, und es ist klar, dass diese gewinnbare Arbeit kleiner ist, als die zur Herstellung des Anfangszustandes nötige, weil wir immer noch jene mechanische Energie zu ersetzen haben, die auch bei dieser Einrichtung des Versuches noch in Wärme übergeht. Wollten wir die ganze gewinnbare Arbeit erhalten, dann müssten beide Enden der Schnur gleich belastet werden — dann findet aber überhaupt keine Zustandsänderung statt, weil das Ganze im Gleichgewichte ist.

Wir sehen demnach, dass finitive Zustandsänderungen stets

mit einem Verlust an mechanischer Arbeit zu gunsten anderer, minderwertiger Energieformen verknüpft sein müssen, und dass hieraus die Abnahme der Wirkungsfähigkeit erklärt werden könnte.

Es drängt sich uns die Überzeugung auf, dass allgemein die Wirkungsfähigkeit irgend einer Energieform durch eine gewisse Wärmemenge von bestimmter Temperatur und den Betrag an mechanischer Arbeit gemessen wird, welchen sie unter gegebenen Umständen erzeugen kann. Wir wollen diese Ansicht vor der Hand als eine Hypothese betrachten und ihre Richtigkeit näher prüfen; für innere Energie haben wir sie bereits streng bewiesen.

Es ist klar, dass die bei einer Zustandsänderung erforderliche Wirkungsfähigkeit der Energie wohl kein Maximum, aber stets ein Minimum hat. Um Eis von 0^0 zu schmelzen, können wir die Wärme eines jeden Körpers benutzen, dessen Temperatur höher ist als 0^0; wir können uns selbst der „äquivalenten" Menge rein mechanischer Energie bedienen, dagegen reicht die „äquivalente" Wärmemenge von kälteren Körpern naturgemäss nicht aus für diesen Zweck. Wir dürfen also die Wirkungsfähigkeit einer Energie nicht nach der Zustandsänderung beurteilen, welche sie in irgend einem gegebenen Falle thatsächlich bewirkt, sondern müssen Zustandsänderungen suchen, bei welchen sie das Maximum ihrer Wirkungsfähigkeit entwickelt. Wir müssen uns Zustandsänderungen erfinden, bei welchen jeder unnütze Verlust an Wirkungsfähigkeit vermieden ist, bei welchen also beispielsweise nur Körper von genau gleicher Temperatur in Berührung kommen, weil ja schon der Übergang der Wärme auf niedere Temperaturen mit einem Verlust an Wirkungsfähigkeit verbunden ist. Kann bei einer Zustandsänderung mechanische Arbeit gewonnen werden, so müssen wir uns den Vorgang so geleitet denken, dass keine irgendwie zu vermeidende Umwandlung derselben in Wärme erfolgt, und müssen wir Arbeit aufbieten, so müssen wir trachten, das erforderliche Minimum derselben zu bestimmen.

Wir müssen also von den thatsächlichen Verhältnissen abstrahieren und den Grenzwert der erforderlichen oder gewinnbaren mechanischen Arbeit feststellen. Es ist klar, dass es in der Natur keine Zustandsänderungen geben kann, welchen diesen For-

derungen genügen würden, denn ohne Temperaturgefälle giebt es keine Wärmeleitung, ohne Arbeitsverluste arbeitet keine mechanische Vorrichtung. Wir können also günstigsten Falles derartige Zustandsänderungen höchstens berechnen, nie aber realisieren.

Die vorhin ausgesprochene Hypothese wäre also dahin zu ergänzen, dass die Wirkungsfähigkeit einer Energie im Vergleich zu den aus ihr hervorgehenden Energieformen unter gegebenen Umständen durch das Maximum mechanischer Arbeit gemessen wird, welche sie im günstigsten Falle liefern könnte. Wir erfahren daher eigentlich nie den absoluten Wert der Wirkungsfähigkeit einer bestimmten Energieform und Energiemenge, sondern nur die Differenz der Wirkungsfähigkeiten vor und nach der Zustandsänderung. Ist nun zu der gewünschten Umwandlung der einen Energieform in die andere sogar ein Aufwand grösserer Energie erforderlich, dann giebt das Minimum dieser Arbeit das Mass für die geringere Wirkungsfähigkeit der ursprünglichen Energie ab.

Zugleich kommen wir zu der Vermutung, dass beim Übergang der Wärme von Körpern mit höherer Temperatur auf kältere mechanische Arbeit gewonnen werden kann, da ja zur Überführung von Wärme in der umgekehrten Richtung eine gewisse Wirkungsfähigkeit der dazu dienenden Energie aufgewendet werden muss. Es erwächst uns die Aufgabe, Zustandsänderungen zu ersinnen, welche eine Umwandlung der Wärme in Arbeit gestatten, ohne die innere Energie eines dritten Körpers zu verändern, denn nur in einem solchen Fall ist ein Vergleich zwischen der ursprünglichen und der resultierenden Wirkungsfähigkeit zweier Energieformen möglich. Wir müssen ferner trachten, die dazu tauglichen Zustandsänderungen unter solchen Verhältnissen zu studieren, als könnten sie ohne Verlust an Wirkungsfähigkeit stattfinden, als könnte also eine dazu taugliche Maschine ohne Reibung, ohne Druckunterschiede auf beiden Seiten des Kolbens arbeiten, als könnte Wärme von einem Körper auf den anderen ohne Temperaturgefälle übergehen. Heute weiss jedes Kind, dass es Maschinen giebt, die Wärme in Arbeit verwandeln, und daher ist an der Lösbarkeit der gestellten Aufgabe kein Zweifel. Unsere nächste Aufgabe ist also das Studium dieser Maschinen, allerdings nicht so, wie sie wirklich arbeiten, aber unter den geschilderten

ideellen Verhältnissen. Wir werden dabei von Heissluftmaschinen ausgehen, weil sie im Vergleich zu Dampfmaschinen weitaus leichter zu übersehende Verhältnisse liefern; obwohl dieser Gegenstand erst im zweiten Teile dieser Schrift zur Behandlung kommt, so dürfen wir hier schon nach den bisherigen Ergebnissen schliessen, dass der Übergang von Wärme von Körpern höherer Temperatur in Körper niederer Temperatur thatsächlich einen Grenzwert von mechanischer Arbeit leisten kann, der natürlich nie erreicht werden, dem man sich aber beliebig nähern kann.

Die zu diesen Studien erforderlichen ideellen Zustandsänderungen, wovon wir schon Gebrauch gemacht haben, und wovon auch schon ein Beispiel (Expansion und Kompression eines Gases) ausführlicher besprochen wurde, pflegen als vollkommen umkehrbare Zustandsänderungen bezeichnet zu werden. Nach der hier gegebenen Darstellung derselben ist wohl kein Zweifel möglich, dass sie niemals realisiert werden können. Sie sind ja Abstraktionen von der Wirklichkeit, sind finitive Zustandsänderungen, die wir uns konservativ, ohne Verlust an Wirkungsfähigkeit der Energie ausgeführt denken. Wir bringen den Körper, den wir verändern wollen, in absolutes mechanisches, elektrisches und thermisches Gleichgewicht, und rechnen nun so, als ob er sich verändern würde, ohne aus dem Gleichgewichte zu kommen. Da wir keinen Verlust an Wirkungsfähigkeit der Energie zulassen können, haben wir auch keine Energie, die an dem System etwas verändern könnte. Diese ganze Behandlung des Gegenstandes ist nur dadurch möglich, weil finitive Zustandsänderungen je nach Umständen mit einem beliebig kleinen Verlust an Wirkungsfähigkeit stattfinden können, aber dann finden sie eben immer langsamer und langsamer statt. Ohne Überschuss an Wirkungsfähigkeit steht aber jede Zustandsänderung still — es herrscht Gleichgewicht, Ruhe.

Die bisher gewonnene Überzeugung, dass die Wirkungsfähigkeit der Energie bei finitiven Zustandsänderungen abnehmen muss, gewinnt nun eine neue, anschauliche Form. Die bei einer solchen Zustandsänderung wirksame Energie ist entweder selbst mechanische Energie oder sie hat die Fähigkeit, bis zu einem gewissen Betrage in mechanische Arbeit überzugehen, und die

Grösse dieses Maximalbetrages ist ein genaues Mass ihres Überschusses an Wirkungsfähigkeit über die sonst resultierenden Energieformen. Indem sie aber den Zustand eines Körpers verändert, leistet sie eine nichtmechanische Arbeit und geht daher in nichtmechanische Energie über. Daher kann bei einer finitiven Zustandsänderung nie die volle mechanische Arbeitsfähigkeit einer Energie wirklich in Form mechanischer Arbeit gewonnen werden, sonst bliebe ja keine Ursache für die finitive Zustandsänderung übrig. Daraus resultiert ein Verlust an mechanischer Arbeit zu gunsten nichtmechanischer, minderwertiger Arbeitsformen, und die Grösse des Verlustes ist durch die Differenz der gewinnbaren mechanischen Energie gegen die wirklich gewonnene resp. der mindest notwendigen gegen die wirklich aufgewendete bestimmt. Der Satz, dass die Wirkungsfähigkeit der Energieformen durch jede finitive Zustandsänderung abnimmt, während sie bei konservativen Zustandsänderungen gleichbleibt, ohne je wachsen zu können, geht dadurch in den Satz über, dass die Summe der vorhandenen mechanischen Energieformen zu gunsten nichtmechanischer abnimmt oder höchstens manchmal ungeändert bleibt. In dieser Form ist er ein direkter Ausfluss des Erfahrungssatzes von der Unmöglichkeit des perpetuum mobile.

Wir sehen darnach, dass finitive Zustandsänderungen stets mit einem Verlust an mechanischer Energie zu gunsten anderer, minderwertiger Energieformen verknüpft sein **müssen**, weil sie sonst nicht finitiv sein könnten. Mit Hilfe mechanischer Energie kann jede stattgehabte Zustandsänderung rückgängig gemacht werden, und ein System von Körpern, welches nach einer Reihe von Zustandsänderungen noch genau dieselbe mechanische Energie enthält wie anfangs, kann eben deshalb mit Hilfe seiner eigenen Energie in den Anfangszustand zurückgeführt werden. Sein zufälliger Endzustand ist daher kein notwendiger Endzustand, ist kein Gleichgewichtszustand, kein Zustand solcher Ruhe, dass sie nur durch äussere Energie gestört werden könnte, um einem der vorangehenden Zustände zu weichen. Da es aber wirklich finitive Zustandsänderungen giebt, so finden auch stets Verluste an mechanischer Energie statt, die in keiner Weise mehr wettgemacht wer-

den können. Andernfalls wäre trotz der notorischen Existenz finitiver Zustandsänderungen das perpetuum mobile realisierbar, es wäre in der Natur keine gesetzmässige Folge von Zustandsänderungen denkbar, und das Kausalgesetz wäre ein müssiges Gedankenspiel. Da unsere Existenz selbst an die Möglichkeit finitiver Zustandsänderungen gebunden ist, so wären uns im Falle des Nichtbestehens finitiver Zustandsänderungen, im Falle der Unmöglichkeit von Verlusten an mechanischer Energie zu gunsten anderer Energieformen, auch alle Überlegungen über die zugehörige Weltordnung der Dinge erspart: Es gäbe keine Abnahme an Wirkungsfähigkeit der Energie, aber auch keine denkenden Wesen, die an Existenz dieser Abnahme in der gegenwärtigen Welt zweifeln könnten.

7. Über den Begriff „Energie“.

In den vorangehenden Erwägungen sind wir nun soweit gediehen, dass wir an die übliche Auffassung dieser Gegenstände anknüpfen können. Es erübrigt uns nur noch, die Wirkungsfähigkeit der Wärme in ihrer numerischen Abhängigkeit von der Temperatur zu studieren, und die Beantwortung dieser Frage wollen wir uns für die zweite Abteilung dieser Schrift aufsparen. Vermutungsweise durften wir schon früher die Meinung andeuten, dass auch die Wirkungsfähigkeit der Wärme durch den Grenzwert mechanischer Arbeit bestimmt sei, welche sie beim Übergang von höheren Temperaturen auf niedere leisten kann, und welcher demgemäss zum mindesten aufzuwenden ist, wenn Übertragung der Wärme in entgegengesetzter Richtung beabsichtigt wird. Es sei mir gestattet, hier vorgreifend anzuführen, dass diese Vermutung, wie vorauszusehen, richtig ist.

Diese Thatsache gestattet eigentümliche, teilweise schon früher berührte Folgerungen. Bei jeder finitiven Zustandsänderung nimmt die Wirkungsfähigkeit der Energie, das heisst ihr Vermögen, in mechanische Energie überzugehen, notwendig ab. Eine selbstthätig erfolgte, von selbst bleibende Zustandsänderung kann entweder nur durch Aufwand einer genügenden Menge mechanischer Energie rückgängig gemacht werden, oder es muss so

viel von einer anderen Energieform und unter solchen Verhältnissen aufgeboten werden, dass sie die entsprechende mechanische Arbeit leisten könnte. Darnach ist die wahre Triebfeder finitiver Zustandsänderungen nicht die an ihnen beteiligte Energie überhaupt, sondern nur jene mechanische Energie, welche günstigsten Falles auf ihre Kosten erzeugt werden könnte. Dies zeigt, dass unter Umständen Energie gar keine Zustandsänderungen veranlassen kann, und dass man also wohl besser gethan hätte, das Wort Energie nur zur Bezeichnung mechanischer Energie aufzusparen, denn nur diese vermag wirklich das zu leisten, was man naturgemäss von Energie verlangen muss. Wärme vermag beispielsweise nur bei genügendem Gefälle als Ursache von Zustandsänderungen aufzutreten, und verdient also die Bezeichnung „Energie" eigentlich ebensowenig, als das Wasser im Teich eines Müllers, welches ebenfalls nur bei genügendem Gefälle mechanische Arbeit leisten kann.

Eine Energie, die keiner Handlung fähig ist, ist ein logisches Unding. Ich glaube nicht fehl zu gehen, wenn ich behaupte, dass der erste Hauptsatz in der Fassung, wie er sich gegenwärtig eingebürgert hat, das Haupthindernis für die Verbreitung der Kenntnis des zweiten Hauptsatzes ist. Jedes unbefangene Auge sieht auf Schritt und Tritt mechanische Energie verschwinden. Erfährt man aber, dass eine Energie in die andere übergeht, so vergisst man nur zu leicht ihre verschiedene Wirkungsfähigkeit, und muss am Ende durch mühseliges Studium jenes Wissen erwerben, welches man besass, ehe man noch Naturwissenschaften zu studieren angefangen. Nur so wird es begreiflich, dass der „zweite" Hauptsatz früher entdeckt worden ist als der erste, und dass trotzdem der Satz von der Erhaltung der Energie jedermann geläufig ist, während der Satz von der Entwertung der Energie als sehr schwer verständlich betrachtet und nur von wenigen gekannt wird. Einen grossen Teil der Schuld an diesem Umstande trägt auch unsere mechanische Anschauung, dass Wärme die lebendige Kraft resp. potentielle Energie der kleinsten Teilchen ist, denn durch diese Ansicht wird jeder Unterschied zwischen mechanischer Energie und Wärme vollends verwischt.

Durch die dargelegte Ansicht, dass alle Zustandsänderungen

nur Wirkungen mechanischer Energie sind, gewannen wir eine, von der gegenwärtig üblichen ganz verschiedene, aber durchaus einheitliche Auffassung der Naturerscheinungen. Alle Veränderungen in der Natur erscheinen darnach als die Wirkungen einer gemeinsamen Ursache, der mechanischen Energie, der altbekannten Energie der sichtbaren Massenbewegung. Jede andere Energieform kann nur soweit Zustandsänderungen bewirken, als sie unter den gegebenen Umständen in mechanische Arbeit übergehen könnte. Vermag sie es nicht, dann ist die Materie, in welcher sie sich befindet, gerade so träge, als wäre diese Energie gar nicht vorhanden, und darauf basiert ja schliesslich auch die Möglichkeit einer Mechanik, also die Möglichkeit, die Wirkungen äusserer Kräfte auf ein System so zu betrachten, als wäre in den Massen keine innere Energie, beispielsweise Wärme vorhanden. Soll eine bleibende (finitive) Zustandsänderung erfolgen können, dann muss sich die mechanische Energie, von welcher sie veranlasst wird, derart verändern, dass sie ganz genau in der ursprünglichen Form nie wieder erscheinen kann; ohne Verlust an mechanischer Energie gäbe es also auch keine Weltgeschichte, weil ja nichts geschehen könnte, wenn wir darunter eine einmalige, ohne Einwirkung neuer Ursachen bleibende Veränderung im Bereich der Naturkörper verstehen; andernfalls könnte sich ja jedes Ereignis beliebig oft umkehren und dann wiederholen.

Je grössere Mengen mechanischer Energie zur Verfügung stehen, desto rascher findet die Zustandsänderung statt.

Wäre das Wort „Energie“ vor der Entdeckung des ersten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie in Anwendung gekommen, dann wäre gewiss nur mechanische Energie als Energie kurzweg bezeichnet worden. Es gäbe also heute keinen Satz von der Erhaltung der Energie, denn die damit gemeinte Thatsache hätte irgend einen anderen Ausdruck erhalten müssen. Dann würde man auch nicht von der Äquivalenz verschiedener Energieformen sprechen, und uns wäre der Nachweis dessen erspart geblieben, was jedermann instinktiv fühlen muss, dass nämlich die sogenannten Energieformen nicht in jeder Beziehung äquivalent sind; wir hätten nicht nötig, von der Wirkungsfähigkeit der Energieformen zu sprechen, sondern hätten einfach sagen können, dass

„Energie“ verschwindet, und behufs Umkehrung der betreffenden Zustandsänderung natürlich durch neue ersetzt werden muss.

Es ist wirklich jammerschade, dass das treffende Wort „Energie“ erst dann in Aufnahme kam, als man, überwältigt von dem damals neuentdeckten Satz, Wärme sei kein Stoff, sondern könne aus Arbeit erzeugt und in Arbeit übergeführt werden, den Satz von dem Verschwinden mechanischer Ursachen halb vergessen, und Wärme neben Arbeit als vollständig gleichwertig stellen konnte. Ehe man wusste, dass Wärme kein Stoff sei, war es jedem Menschen klar, dass eine gegebene mechanische Ursache (lebendige Kraft oder Spannkraft) oft Zustandsänderungen veranlasst, die nur durch neue mechanische Ursachen derart behoben werden können, dass sie sich neuerdings zu wiederholen vermögen. Jetzt haben wir uns gewöhnt, alle Energieformen in einen Topf zu werfen, und wundern uns am Ende gar, warum z. B. Wärme so halsstarrig in der Erzeugung von Arbeit ist. Ja, ich habe Verdacht, dass mancher am Schluss der Lektüre dieses Abschnittes im geheimsten Winkel seines Herzens doch noch immer hofft, es müsse mit Hilfe unserer Molekular-Wissenschaften einmal gelingen, Wärme ganz in Arbeit zu verwandeln, ohne eine bleibende Änderung in der Natur zu veranlassen. Sollte mein Verdacht zutreffen, dann bitte ich den freundlichen Leser, nochmals das Kapitel über das perpetuum mobile nachzuschlagen, und überzeugt zu sein, dass ihm vielleicht unsere Ansichten über die Wärme als lebendige Kraft der Moleküle durch unrichtige Anwendung irregeführt haben, dass er aber das Kausalgesetz verleugnen müsste, wenn er bei solchen Ansichten bleiben wollte. Unsere Hypothesen über Molekularbewegungen haben uns in vieler Hinsicht die besten Dienste geleistet, und sind daher recht zweckmässig und nützlich, aber sie sind eben nur Hypothesen, die zwar schliesslich auch mit dem Satz von der Entwertung der Energie in Einklang zu bringen sind, aber gerade auf diesem Gebiete in der Regel keine Erleichterung des Naturstudiums, sondern gar oft eine wesentliche Erschwerung desselben mit sich bringen.

Es liegt mir fern, mit diesen Sätzen die Leistungen jener herabzusetzen, welche bei ihren bewunderungswürdigen wissenschaftlichen Arbeiten das Wort „Energie“ und die Ansicht, Wärme

sei Molekularbewegung, in Aufnahme brachten. Ich wollte nur drastisch darlegen, dass hierdurch in den Kreisen Fernstehender mancher falschen Ansicht der Weg geebnet wurde. Sind wir erst im Reinen darüber, was der erste Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie sagt und was er nicht sagt, dann dürfen wir getrost bei dem Worte „Energie" bleiben. Es hat ja seine Anwendung schliesslich auch heute noch gewisse Vorteile, und durch seine Bedeutung in der Geschichte der Naturwissenschaften hat es ein Recht, in unserem Wortschatz zu bleiben. Doch müssen wir festhalten, dass der physikalische Begriff „Energie" sich durchaus nicht mit dem logischen deckt, und dass daher physikalische Energie nur zu oft keiner Handlung, keiner Thätigkeit fähig ist. Auch der Nutzen unserer Ansichten über Wärme als Bewegung der Moleküle soll nicht ganz geleugnet werden, aber bei ihrer Anwendung ist gerade auf diesem Gebiete grosse Vorsicht nötig.

8. Rückblick.

Es sei mir gestattet, den wesentlichen Gedankengang der vorstehenden Betrachtungen nochmals kurz zu reproduzieren.

Wir gingen von der Thatsache aus, dass oftmals ein oder mehrere Körper eine Zustandsänderung erleiden, die bleibend ist, indem sie in ihren Anfangszustand nicht mehr freiwillig zurückkehren, sondern nur durch äussere Energie dazu gezwungen werden können; aus dieser Thatsache haben wir geschlossen, dass Energie je nach Umständen eine verschiedene Wirkungsfähigkeit haben kann, indem sie bei gleichbleibender Menge einmal eine Zustandsänderung bewirken kann, und das zweite Mal nicht mehr. Wir haben dann weiter die Unterscheidung finitiver und konservativer Zustandsänderungen eingeführt, und konstatiert, dass bei finitiven Zustandsänderungen die Wirkungsfähigkeit der Energie thatsächlich abnimmt.

In einem weiteren Abschnitt haben wir dann aus der Erfahrung, dass ein perpetuum mobils nicht existiert, geschlossen, dass diese Abnahme der Wirkungsfähigkeit derart notwendig ist, dass eine Zunahme derselben völlig ausgeschlossen ist. Aus dem Satz vom zureichenden Grunde wurde diese Folgerung bekräftigt, und

gezeigt, dass wir das Kausalgesetz aufgeben müssten, wenn wir eine Zunahme der Wirkungsfähigkeit der Energie zugeben wollten.

Eine solche Behandlung der Frage war geboten, weil unsere Ansicht, Wärme sei eine Bewegung der kleinsten Teilchen, sehr leicht zu dem Schluss verleitet, alle Energieformen seien in jeder Beziehung ganz gleichwertig und frei verwandelbar.

Nachdem nun weiter konstatiert worden, dass alle Erscheinungen, bei welchen Wärme von einem Körper irgendwie auf den anderen übertragen wird, finitiv sind, und nachdem nebenbei die finitive Natur aller mit Reibung und ähnlichen Widerständen verknüpften Zustandsänderungen festgestellt worden, gingen wir zur Untersuchung der Wirkungsfähigkeit verschiedener Energieformen über, und überzeugten uns, dass mechanische Energie (lebendige Kraft, potentielle Energie und mechanische Arbeit überhaupt) die höchste Wirkungsfähigkeit hat, während Wärme stets eine kleinere, und überdies mit sinkender Temperatur abnehmende Wirkungsfähigkeit besitzt. Elektrische Energie setzten wir für die meisten Fälle neben die mechanische, während alle anderen Energieformen (strahlende Wärme und Licht, besonders aber innere Energien sowie manchmal die Elektrizität) bezüglich ihrer Wirkungsfähigkeit mit Wärme von entsprechender Temperatur und gleicher Menge entweder geradezu gleichwertig, oder doch in einfacher Beziehung stehend gefunden worden. Bei dieser Gelegenheit lernten wir die ideellen, vollkommen umkehrbaren Zustandsänderungen als Grenzfälle der wirklichen Naturvorgänge kennen.

Wir gingen dann zur Messung der Wirkungsfähigkeit einer gegebenen Energie bei der Umwandlung in eine andere Energieform über, und fanden, dass dieselbe mit höchster Wahrscheinlichkeit durch die Menge jener mechanischen Energie gemessen wird, welche auf Kosten der fraglichen Energie bei einer idealen, vollkommen umkehrbaren Zustandsänderung gewonnen werden könnte. Als besonders wichtige Aufgabe, deren Lösung aber verschoben wurde, fällt uns daher die Bestimmung desjenigen Anteils Wärme zu, welcher beim Übergang von wärmeren Körpern auf kältere in Arbeit umgesetzt werden kann. Wir begnügten uns mit der Feststellung des Satzes, dass die Wirkungsfähigkeit der Wärme nur

von der Temperatur, keinesfalls aber von der Natur ihrer Träger abhängen kann.

Einige Betrachtungen über den physikalischen Begriff „Energie“ bilden den Schluss.

Ich habe mich bei diesen Erwägungen manchmal gegen landläufige Ansichten wehren müssen, die teilweise wohl nur aus unrichtigen Deutungen der atomistischen Ansichten resp. der Betrachtung der Wärme als Molekularbewegung entstanden sein können, teilweise aber auch auf philosophische Skrupel zurückführbar sind. Vielleicht beweist gerade dieser Umstand, dass der von mir eingeschlagene Weg zweckmässig ist, indem er den Zweifel an der Richtigkeit des zu beweisenden Theorems in seinen bisherigen Schlupfwinkeln aufsucht.

In den weiter folgenden Abschnitten haben wir uns eigentlich nur noch mit der Feststellung der numerischen Abhängigkeit der Wirkungsfähigkeit der Wärme von der Temperatur zu befassen und die bisher übliche Auffassung dieses Gegenstandes zu erörtern, um dann einige Anwendungen der gewonnenen Sätze anzudeuten. Während wir uns bisher mit der qualitativen Seite des Satzes von der Entwertung der Energie beschäftigt haben, werden wir jetzt auf die quantitativen, mathematischen Beziehungen eingehen können. Mit der Lehre von der Wirkungsfähigkeit der Energie und dem Satze, dass die Differenz der Wirkungsfähigkeit zweier Energieformen durch einen Grenzwert mechanischer Arbeit gemessen werden kann, ist der allgemeine Inhalt des sogenannten zweiten Hauptsatzes erschöpft. Was weiter noch hinzugefügt werden kann, sind keine neue Prinzipien mehr, obwohl der mathematische Ausbau dieses Gegenstandes natürlich für die Wissenschaft und Praxis von grösstem Werte ist.

II. Die Wärme und ihre Wirkungsfähigkeit.

1. Einleitung.

Wir haben uns im ersten Abschnitt dieser Schrift neben anderen Energieformen auch sehr oft mit der Wärme beschäftigt, und wollen nun die bisher über Wärme gewonnenen Sätze zusammenfassen. Es wurde wohl zur Evidenz bewiesen, dass gleiche Mengen verschiedener Energieformen bezüglich ihrer Wirkungsfähigkeit im allgemeinen nicht gleichwertig sind, dass sich vielmehr eine Stufenleiter der Wirkungsfähigkeit verschiedener Energieformen aufstellen lässt, an deren Spitze mit dem Maximum derselben die mechanischen Energieformen und in den meisten Fällen auch die Energie der Elektrizität steht, während die gleiche Menge Wärme bei jeder endlichen Temperatur eine kleinere, mit abnehmender Temperatur stets kleiner werdende Wirkungsfähigkeit besitzt. Alle anderen Energieformen lassen sich bezüglich ihrer Wirkungsfähigkeit auf diese beiden Grundformen der Energie zurückführen und durch deren Wirkungsfähigkeit messen. Diese Thatsache findet übrigens auch schon in der üblichen Anwendung des Wortes Wärme ihren Ausdruck. Streng genommen sollte man als „Wärme" nur jene Energie bezeichnen, die zur Erhöhung der Temperatur ohne gleichzeitige Leistung einer äusseren oder inneren Arbeit nötig ist. Indessen fasst man diesen Begriff durchaus nicht so streng auf, sondern versteht oft unter Wärme auch Energieen, die nicht zur Erhöhung der Temperatur dienen, z. B. latente Schmelzwärmen oder Verdampfungswärmen. Jedenfalls bezeichnet man als Wärme alle Energie, die beim Verlassen eines Körpers und dem Übergang auf einen anderen an die Temperatur derart

gebunden ist, dass sie freiwillig, ohne Zwang, ohne Zuhilfenahme anderer Energieen nur auf kältere Körper übergehen kann. Woher diese Energie stammt, bleibt dann gleichgültig, sie möge bloss aus innerer Energie entstanden sein, oder möge sie aus äusserer mechanischer Energie gebildet werden. Nun ist es aus der Natur der Wärme klar, dass, wenn sie einem Körper von bestimmter Temperatur entzogen worden ist, sein früherer Zustand nur durch Wärme von höherer Temperatur oder überhaupt Energie von höherer Wirkungsfähigkeit hergestellt werden kann; die Energie, welche hierzu dienen soll, muss mindestens Wärme von der Temperatur des Körpers sein, und selbst dann findet erst eine „vollkommen umkehrbare", unendlich langsame resp. keine Zustandsänderung statt. Um eine wirkliche Zustandsänderung zu veranlassen, muss ein Überschuss an Wirkungsfähigkeit aufgeboten werden.

Die Wirkungsfähigkeit der Wärme von höherer Temperatur beim Übergang auf kältere Körper ist durch das Maximum an mechanischer Arbeit zu messen, welche bei diesem Vorgang im günstigsten Falle zu gewinnen wäre, und welche daher zum mindesten (als Minimum) erforderlich wäre, um Wärme von kälteren Körpern auf wärmere zu heben. Ein Vergleich ist aber nur dann möglich, wenn wirklich nur die genannten Energieformen in Betracht kommen, also keine anderen Zustandsänderungen nebenher laufen. Die eventuell gewonnene Arbeit kann unter dieser Voraussetzung nur auf Kosten der von wärmeren Körpern auf kältere überströmenden Wärme erzeugt werden, und umgekehrt muss die zum entgegengesetzten Vorgang aufgebotene Arbeit in Wärme übergehen. Da wir unter den gemachten Voraussetzungen **nur** die Wirkungsfähigkeit der Wärme als treibendes Agens solcher Vorgänge anerkennen können, so muss der Grenzwert der gewinnbaren oder aufzubietenden Arbeit unabhängig sein sowohl von der Natur jener Körper, von welchen die Wärme stammt und auf welche sie schliesslich übergeht, als auch von der Natur eines etwa benötigten, den Übergang der Wärme vermittelnden Körpers. Der letztere darf ja seine innere Energie nicht bleibend verändern, wenn wir überhaupt bloss von der Wirkungsfähigkeit der Wärme sprechen wollen, und die Wirkungsfähigkeit einer bestimmten Wärmemenge von bestimmter Temperatur kann

nur von der Temperatur abhängen. Körper von gleicher Temperatur sind ja im Temperaturgleichgewicht, was nur unter der Voraussetzung möglich ist, dass in diesem Falle der Übergang der Wärme von einem auf den anderen ausgeschlossen ist, und dass somit durch einen solchen Vorgang keine Abnahme der Wirkungsfähigkeit der Wärme möglich ist.

Wir haben nun Zustandsänderungen aufzusuchen, die den Grenzwert der Wirkungsfähigkeit der Wärme, also ihre Arbeitsfähigkeit, zu berechnen gestatten. Wir werden, wie schon früher erwähnt, zu diesem Zweck Maschinen studieren, die ja erst den Menschen die Wirkungsfähigkeit der Wärme in grösserem Massstabe zugänglich machten, und zwar müssen wir Maschinen in der denkbar besten Ausführung und ideell vollkommener Ausnützung der Wärme ersinnen. Solche Maschinen kann es wirklich nie geben, denn jeder Übergang der Wärme ist finitiv und daher mit einem Verlust an Wirkungsfähigkeit verbunden. Wir wollen ja auch das Maximum ihrer Wirkungsfähigkeit nicht direkt messen, sondern auf Grund anderweitig zugänglicher Daten berechnen. Für diesen Zweck genügt es, eine wirkliche Maschine für die Berechnung zu idealisieren. Die Möglichkeit oder Unmöglichkeit der Ausführung ist vollständig Nebensache.

Wer den bestehenden Maschinen einige Aufmerksamkeit geschenkt hat, muss wahrgenommen haben, dass ihre Konstruktion mit der Zeit verbessert wurde, dass es also schlechte und gute Maschinen geben kann, und auch wirklich giebt. Aber die möglichen Verbesserungen müssen eine Grenze haben, so dass die Leistungsfähigkeit einer Maschine unter sonst gegebenen Verhältnissen einen gewissen Wert nicht übersteigen kann. An der Existenz des fraglichen Grenzwertes kann also kein Zweifel sein.

2. Der Carnotsche Kreisprozess.

Unter einem Kreisprozess versteht man allgemein eine Reihe von Zustandsänderungen, bei welchen ein ihnen unterworfener Körper zuletzt wieder in den Anfangszustand zurückkehrt. Ohne also gerade diese Bezeichnung eingeführt zu haben, haben wir doch in der ersten Abteilung dieser Schrift von Kreisprozessen eine sehr ausgedehnte Anwendung gemacht. Wir liessen ja stets

irgend eine Zustandsänderung stattfinden, und untersuchten die Mittel, welche zur genauen Herstellung des Anfangszustandes erforderlich sind.

Wir wollen nun den Grenzwert jener Arbeit finden, welche beim Übergang der Wärme von wärmeren Körpern auf kältere eventuell gewonnen werden könnte. Dabei müssen wir aber auf die gewöhnliche Wärmeleitung verzichten, denn diese ist immer mit einem Verlust an Wirkungsfähigkeit verbunden, und solche Verluste müssen wir uns vermieden denken. Sofern wir also überhaupt bei unseren Betrachtungen Wärmeleitung als stattfindend annehmen müssen, müssen wir auch annehmen, dass sie zwischen zwei Körpern von genau gleicher Temperatur möglich wäre. Wir wollen aber doch Wärme von einem wärmeren auf einen kälteren Körper bringen, und bedürfen also zu diesem Zweck eines dritten Körpers, der einmal die Temperatur des wärmeren, das andere Mal die Temperatur des kälteren annehmen kann, ohne dazu einer Zufuhr oder Ableitung von Wärme zu bedürfen. Temperaturänderungen derselben dürfen also nur auf Kosten mechanischer Energie bewirkt werden, da wir nur diese und Wärme zur Geltung kommen lassen dürfen. Endlich müssen wir unseren Hilfskörper genau in seinen ursprünglichen Zustand bringen, um keine Änderung der Wirkungsfähigkeit seiner inneren Energie berücksichtigen zu müssen. Der die Wärmeübertragung vermittelnde Körper muss also einen Kreisprozess durchmachen, bei welchem er einmal die gewünschte höhere, das andere Mal die gewünschte niedere Temperatur besitzt, um schliesslich in seinen früheren Zustand zurückzukehren. Sein Kreisprozess muss also umkehrbar sein, um die Berechnung des Grenzwertes der gewinnbaren Arbeit zu gestatten, er muss also so beschaffen sein, dass er als vollkommen umkehrbar gedacht werden kann. Endlich muss die Aufnahme und Abgabe der Wärme bei konstanter Temperatur stattfinden, da wir ja sonst die Abhängigkeit der Wirkungsfähigkeit der Wärme von dem Wärmegefälle kaum zu erkennen imstande wären.

Diesen Bedingungen entspricht der, von dem genialen Sadi Carnot erdachte Kreisprozess. Um diesen Kreisprozess leichter schildern zu können, wollen wir zuerst einen speziellen Fall in Betracht ziehen. Wenn wir ein Gas in einen Cylinder mit rei-

bungslosem Kolben einschliessen und durch entsprechende Belastung des Kolbens in Gleichgewicht bringen, so können wir durch rasche Kompression des Gases die Temperatur erhöhen, durch rasche Expansion erniedrigen, ohne ihm Wärme zuführen oder entziehen zu müssen. Denken wir uns also, dass die Wände des Cylinders und des Kolbens für Wärme undurchlässig sind, so können wir durch Aufwand äusserer Arbeit die Temperatur des Gases erhöhen, durch Entnahme von Arbeit auf Kosten der inneren Energie des Gases die Temperatur erniedrigen.

Nun lässt sich aber die Expansion des Gases auch bei konstanter Temperatur ausführen, indem wir durch Wärmezufuhr die beginnende Abkühlung des Gases verhindern, und bei der Kompression die gebildete Wärme dem Gase entziehen. Ein Gas genügt also vollständig den gestellten Bedingungen. Es kann seine Temperatur ohne Wärmezufuhr oder Ableitung verändern, und kann auch bei konstanter Temperatur Wärme aufnehmen oder abgeben. Dabei sind diese Zustandsänderungen sämtlich umkehrbar, das heisst sie können in jedem beliebigen Stadium unterbrochen oder rückgängig gemacht werden, und können auch in der Weise gedacht werden, dass in jedem Moment das Gleichgewicht nur unendlich wenig gestört ist.

Für das Folgende ist noch eine Bemerkung wichtig, deren Stichhaltigkeit ohne weiteres klar ist, wenn man sich an die Gesetze von Mariotte und Gay-Lussac erinnert, die aber gegebenen Falles doch leicht übersehen wird, so dass Zweifel über manche spätere Behauptung aufkommen könnten. Haben wir ein bestimmtes Gewicht Gas und schliessen es bei bestimmter Temperatur in ein gewisses Volumen ein, so erhält das Gas notwendig einen bestimmten, berechenbaren Druck; ändert man bloss die Temperatur, so ändert sich der Druck; ändert man z. B. Temperatur und Druck, so resultiert wieder ein ganz bestimmtes Volumen, kurz, aus zwei dieser Grössen lässt sich stets die Dritte berechnen, und machen wir nach einer beliebigen Reihe von Zustandsänderungen, bei welchen das Gewicht des Gases erhalten bleibt, z. B. die Temperatur und das Volumen gleich den ursprünglichen, so muss auch der Druck des Gases auf das ursprüngliche Mass zurückgehen, das Gas muss genau seinen Anfangszustand einnehmen.

Der Carnotsche Kreisprozess besteht nun für ein Gas in folgenden Operationen:

1) Ein Gas von der niederen Temperatur t_2 wird durch Kompression ohne Wärmeleitung auf eine höhere Temperatur t_1 erhitzt, indem auf dem Kolben eine entsprechende Arbeit geleistet wird.
2) Das Gas wird bei dieser Temperatur in Berührung mit einer Wärmequelle von gleicher (oder in Wirklichkeit wenig höherer) Temperatur t_1 unter Konstanterhaltung seiner Temperatur expandiert. Dabei nimmt es also Wärme auf und leistet am Kolben eine gewisse Arbeit.
3) Es wird weiter expandiert, aber nun ohne Zufuhr oder Ableitung von Wärme, bis es die ursprüngliche niedere Temperatur t_2 annimmt. Dabei leistet es auf Kosten seiner inneren Energie eine weitere Arbeit am Kolben.
4) Es wird mit Hilfe äusserer Arbeit (durch Kompression) bei konstanter Temperatur t_2 auf sein ursprüngliches Volum zurückgeführt. Dabei giebt es also eine entsprechende Wärmemenge bei der Temperatur t_2 ab und kehrt genau in seinen Anfangszustand zurück.

Offenbar könnte jetzt der Kreisprozess von neuem beginnen. Während desselben hat das Gas nur bei der konstanten Temperatur t_1 Wärme aufgenommen und nur bei der konstanten Temperatur t_2 abgegeben. Dagegen hat es bei der Operation 1) Arbeit aufgenommen, bei der Operation 2) und 3) Arbeit geleistet, bei der letzten Operation wieder Arbeit aufgenommen. Die im ganzen gewonnene Arbeit ist also die algebraische Summe dieser vier Arbeiten; kann wirklich beim Übergang der Wärme von höherer Temperatur auf niedere Arbeit gewonnen werden, so muss diese Summe positiv sein, und die in der Operation 4) abgegebene Wärme ist dementsprechend kleiner, als die in der Operation 2) aufgenommene, d. h. die auf eine niedere Temperatur übergehende Wärme kann sich teilweise in Arbeit verwandeln.

Denken wir uns diesen Kreisprozess immer langsamer und langsamer ausgeführt, indem wir dem Druck des Gases den augenblicklichen äusseren Druck auf den Kolben immer mehr und mehr anpassen, so erhalten wir den Grenzwert der gewinnbaren Ar-

beit. Dann können wir auch in den Operationen mit Wärmeaustausch sich die Temperatur des äusseren, Wärme aufnehmenden oder abgebenden Körpers immer genauer und genauer den Temperaturen t_1 und t_2 des Gases gleich denken, so dass im Grenzfalle das Gas Wärme von einem Körper mit der Temperatur t_1 aufnimmt und auf einen Körper mit der Temperatur t_2 abgiebt.

Der geschilderte Kreisprozess ist daher vollständig geeignet, den Grenzwert der Arbeitsfähigkeit der Wärme beim Übergang von der Temperatur t_1 auf t_2 zu berechnen.

Ein Carnotscher Kreisprozess kann aber mit jedem Körper ausgeführt gedacht werden, wenn auch die Verhältnisse nicht immer so leicht zu übersehen wären. Wir wollen nun noch zum Überfluss beweisen, dass bei einem solchen Kreisprozess auch wirklich Arbeit gewonnen wird, wenn Wärme von dem wärmeren Körper auf den kälteren übergeht, und der Kreisprozess somit in der früher geschilderten Weise ausgeführt wird. Thatsache ist, dass wir durch einen solchen Kreisprozess Wärme auf einen kälteren Körper übertragen können; ebenso sicher ist, dass der umgekehrte Vorgang nicht „von selbst", ohne Zuhilfenahme anderer Energie, stattfinden kann. Unser Kreisprozess lässt sich aber umkehren, wenn auch nicht „vollkommen", ohne Arbeitsverlust, und führt dann Wärme von einem kälteren Körper auf einen wärmeren über; da hierbei keine weitere Energie als äussere Arbeit in Betracht kommt, so muss dabei Arbeit verbraucht werden, und der ursprüngliche Vorgang liefert daher Arbeit. Bei wirklicher Ausführung dieser Vorgänge wird natürlich ein vom Grenzwert dieser Arbeit abweichender zum Vorschein kommen. Überträgt unsere Vorrichtung Wärme, so geht ein Teil ihrer Wirkungsfähigkeit dadurch verloren, dass das Gas bei der höheren Temperatur (Wärmeaufnahme) kälter sein muss als die Wärmequelle, bei der niederen muss es aber wärmer sein als der von ihm Wärme aufnehmende Körper; das wirklich auf das Gas übertragene Temperaturgefälle ist daher kleiner, das Gas expandiert bei niederer Temperatur als t_1 und wird bei einer höheren als t_2 komprimiert. Einmal hat es also einen zu kleinen Druck und liefert zu wenig Arbeit, das andere Mal wird es bei einem zu hohen Druck zusammenpresst und verbraucht zu viel Arbeit — beides zum Schaden der übrig-

bleibenden gewonnenen Arbeit. Bei der Umkehrung des Vorganges wird aus analogen Gründen im ganzen zu viel äussere Arbeit verbraucht. Der Kreisprozess ist also finitiv, aber auch umkehrbar, d. h. er lässt sich mit beliebig kleinem Arbeitsverlust ausführen, so dass auch eine Berechnung desselben ohne jeden Arbeitsverlust zulässig ist.

3. Graphische Darstellung des Carnotschen Kreisprozesses.

Um den Carnotschen Kreisprozess anschaulicher zu machen, bedient man sich einer graphischen Darstellung desselben, die zuerst von Clapeyron eingeführt wurde.

Wird ein konstanter Druck P (Gasdruck, ein Gewicht) auf dem Wege S überwunden (gehoben), so ist bekanntlich das Produkt PS das Mass der dabei geleisteten Arbeit. Trägt man also in ein rechtwinkliges Koordinatensystem den Druck P als Ordinate, den Weg S als Abscisse auf, so ist die Fläche des zugehörigen Rechteckes ein Mass der geleisteten Arbeit (Fig. 1). Ist nun der Druck P veränderlich, so braucht man, wie leicht einzusehen, nur zu jeder Weglänge S den zugehörigen Druck P aufzutragen, und alle so erhaltenen Endpunkte zu einer Kurve zu verbinden. Alsdann ist die Fläche der so begrenzten Figur ebenfalls ein Mass der geleisteten Arbeit.

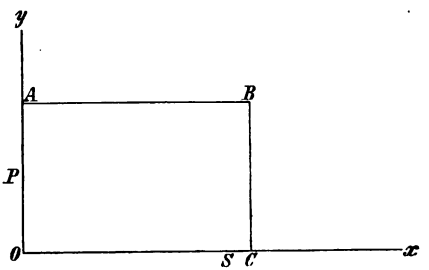

Fig. 1.

Ein gutes Beispiel dafür ist die Arbeit bei der Expansion eines Gases. Ein Gas folgt bei konstanter Temperatur sehr annähernd dem Mariotteschen Gesetze, dass der Druck dem Volumen verkehrt proportioniert ist. Daher ist das Produkt aus Druck und Volum bei konstanter Temperatur konstant. Wird das Volum zwei-, drei-, viermal grösser, so wird der Druck zwei-, drei-, viermal kleiner. Ist daher in Fig. 2 (S. 56) Aa der anfängliche Druck, Oa das anfängliche Volum eines Gases, so entspricht dem doppelten

Volum Ob der Druck Bb = $^1/_2$ Aa u. s. w. Durch entsprechende Verbindung aller solcher Punkte erhält man die Kurve CC, die Mariottesche Linie, eine gleichseitige Hyperbel. Verändert man den Anfangsdruck des Gases durch Temperaturänderung bei konstantem Volumen, so erhält man für jede Temperatur eine andere solche Kurve, z. B. die Kurve DD für eine niedere Temperatur.

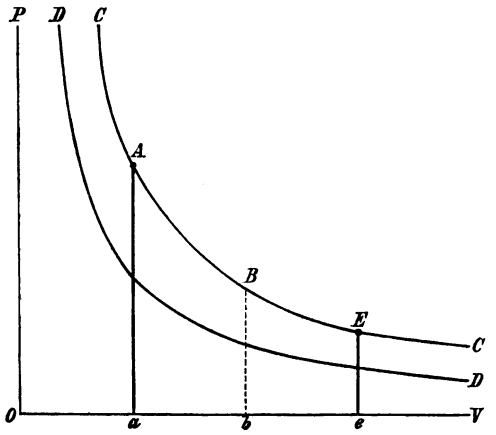

Fig. 2.

Denken wir uns nun diese Expansion des Gases bei konstanter Temperatur in einem Cylinder vom Querschnitt der Flächeneinheit ausgeführt, so wird der Gasamtdruck auf den Kolben gleich der Spannung des Gases, während der Weg des Kolbens numerisch dem Volum gleich wird. Daher ist dann die Fläche, welche durch die Mariottesche Linie, die zugehörigen Ordinaten und die Abscissenachse begrenzt wird, die Masszahl der bei der Expansion geleisteten Arbeit. Hätten wir z. B. unser Gas vom Druck Aa und dem Volum Oa auf den Enddruck Ee und das Endvolum Oe expandiert, so ist die Fläche aAEea die gesuchte Arbeit. Dabei ist allerdings vorausgesetzt, dass der Gegendruck auf den Kolben in jedem Augenblick dem Gasdruck gleich ist, dass also die Expansion „vollkommen umkehrbar" ausführbar wäre, und die besagte Fläche giebt den Grenzwert der gesuchten Arbeit. Derselbe Grenzwert gilt dann auch für die Kompression des Gases vom Volum Oe und dem Druck Ee zurück auf das Anfangsvolumen Oa und den Anfangsdruck Aa.

Denken wir uns nun die Expansion von dem Anfangsvolumen Oa und den Anfangsdruck Aa ohne Wärmezufuhr oder Wärmeableitung (adiabatisch) ausgeführt, so sinkt während derselben die Temperatur, daher nimmt auch der Druck viel rascher ab als vor-

hin. Wir erhalten (Fig. 3) einen viel kleineren Enddruck $E_1 e$ als vorhin, und überhaupt eine viel steiler abfallende Kurve, daher auch eine entsprechend kleinere Arbeit aAE_1ea. Ohne uns auf die Berechnung derselben einzulassen, wollen wir hier nur bemerken, dass in diesem Falle das sogenannte potenzierte Mariottesche Gesetz gilt, wonach $p.v^{\varkappa} = p_1 . v_1^{\varkappa}$, worin $\varkappa$ das Verhältnis der spezifischen Wärme bei konstantem Druck zu jener bei konstantem Volum bedeutet. Da erstere wegen der durch Überwindung des äusseren Druckes zu leistenden Arbeit stets grösser ist, als die bei konstantem Volum, muss $\varkappa > 1$, und der Druck nimmt bei adiabatischer Expansion thatsächlich viel rascher ab, als bei isothermischer Expansion (d. h. bei konstanter Temperatur).

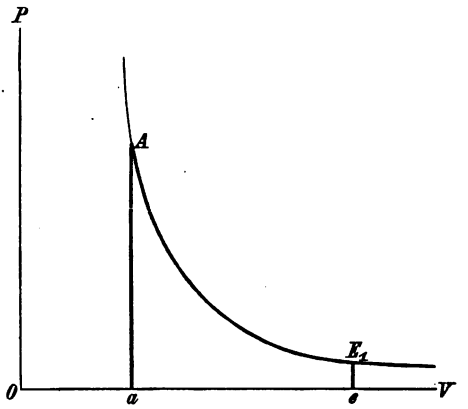

Fig. 3.

Mit Hilfe dieser Konstruktionen lässt sich der Carnotsche Prozess in folgender Weise veranschaulichen:

Wir nehmen ein Gas vom Anfangsvolum Oa und Anfangsdruck Aa (Fig. 4) und komprimieren es ohne Zufuhr oder Ableitung von Wärme bis zum Druck Bb und Volum Ob. Hatte es zuerst eine Temperatur t_2, so hat es jetzt eine höhere $t_1 > t_2$, und die zur

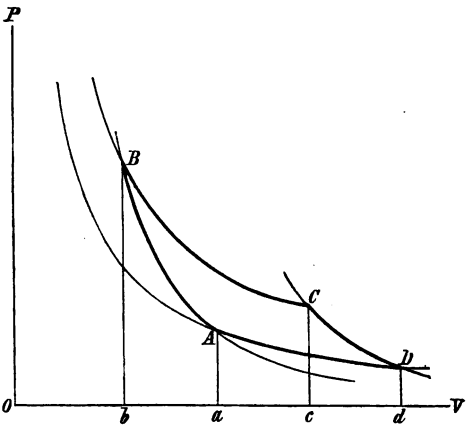

Fig. 4.

Kompression nötige Arbeit ist gleich der Fläche AabBA. (Erste Operation.)

Weiter expandieren wir das Gas unter Konstanthaltung der Temperatur, also Zufuhr von Wärme, vom Druck Bb und Volum Ob nach der Mariotteschen Linie bis zum Druck Cc und Volum Oc. Die dabei gewonnene Arbeit ist gleich der Fläche BbcCB. (Zweite Operation.)

Die dritte Operation besteht in der adiabatischen Expansion, bis das Gas die ursprüngliche Temperatur t_2 annimmt. Das Volum sinkt auf Od und der Druck auf Dd; die gewonnene Arbeit ist cCDdc.

Die letzte Operation besteht in der Kompression unter Konstanthaltung der Temperatur, also Ableitung von Wärme, bis das Gas seinen Anfangsdruck Aa und das Anfangsvolum Oa erhält. Die dabei geleistete Arbeit ist DdaAD.

Betrachtet man aufmerksam die Figur, so findet man die gesamte gewonnene Arbeit gleich der Fläche bBCDdb, während die ganze durch äussere Kraft zu leistende Arbeit gleich bBADdb ist; ihre Differenz ist die wirklich übrigbleibende Arbeit, der wirkliche Gewinn an Arbeit, und der ist durch die Fläche BCDAB gemessen.

Diese Arbeit kann nur auf Kosten der vom Gase aufgenommenen und abgegebenen Wärme entstanden sein, d. h. die vom Gas bei der niederen Temperatur t_2 abgegebene Wärmemenge Q_2 muss kleiner sein, als die bei der höheren Temperatur t_1 aufgenommene Wärmemenge Q_1. Wären wir im stande, diese Wärmemengen zu berechnen, so müsste ihre Differenz umgerechnet auf Arbeit den Flächeninhalt des krummlinigen Trapezes BCDAB geben. Sind wir ausserdem im stande, die Temperatur t_1 und t_2 anzugeben, so lernen wir aus diesem Kreisprozess auch die Arbeitsfähigkeit beim Übergang der Wärme von der höheren Temperatur t_1 auf die niedere t_2 kennen, und wissen dann auch, wieviel äussere Arbeit mindestens nötig wäre, um umgekehrt die Wärme Q_2 von der Temperatur t_2 auf t_1 zu heben. Genau dieselbe Arbeit kann dann als Grenzwert bei der Benutzung eines beliebigen Körpers an Stelle des Gases erhalten werden.

Bei der ziemlich genauen Bekanntschaft mit den Eigenschaften

der Gase, wie wir sie gegenwärtig besitzen, ist eine solche Berechnung sehr wohl ausführbar, erfordert aber einigen Aufwand von Mathematik. Da wir über diesen Gegenstand eine grosse Zahl ganz vorzüglicher Handbücher besitzen, wäre es meinerseits überflüssig, diese Rechnungen hierher abzuschreiben. Wer tiefer in das Studium dieses Gegenstandes eingehen will, der hat vielfache Gelegenheit dazu, und daher will ich zur Ableitung der Resultate im folgenden Kapitel einen möglichst einfachen Weg einschlagen.

4. Die Carnotsche Funktion. Dampfmaschinen.

Wir haben gefunden, dass beim Carnotschen Kreisprozess die bei der niederen Temperatur t_2 austretende Wärmemenge Q_2 kleiner ist, als die bei der höheren Temperatur t_1 eintretende Wärmemenge Q_1. Wir wissen, dass die Differenz dieser Wärmemengen in Arbeit umgerechnet den Grenzwert der gewinnbaren Arbeit, also die Wirkungsfähigkeit der Wärme beim Übergang von der höheren Temperatur t_1 auf die niedere t_2 darstellt. Diese Wirkungsfähigkeit hängt einzig und allein von der übergehenden Wärmemenge und von den Temperaturen t_1 und t_2 ab. Man war daher schon lange bemüht, aus der Wärmemenge Q_1 und den Temperaturen t_1 und t_2 die Wärmemenge Q_2 zu berechnen, und so lange man dies nicht vermochte, setzte man mit Clapeyron das unbekannte Verhältnis dieser Wärmemengen $\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{C_1}{C_2}$, gleich den zweier Grössen, die als Carnotsche Funktionen bezeichnet wurden, und welche nur von den Temperaturen t_1 und t_2 abhängen konnten.[1]) Sind wir im stande, diese Carnotsche Funktion zu berechnen, so vermögen wir auch die Frage nach der Wirkungsfähigkeit, d. h. Arbeitsfähigkeit der Wärme, zu berechnen.

Zu diesem Behufe wollen wir uns mit einem Gas einen Kreisprozess ausgeführt denken, welcher vom Carnotschen Kreisprozess verschieden ist. Wir setzen bei unserer Berechnung derselben folgende zwei Sätze voraus, welche auch zur Berechnung des Carnotschen Kreisprozesses notwendig sind:

[1]) Bei Clapeyron hatte die Funktion eine etwas andere Bedeutung, da er Wärme für einen Stoff hielt.

a) die spezifische Wärme eines Gases bei konstantem Volumen ist von dem Volumen (Druck) unabhängig. Es ist dies ein reines Ergebnis experimenteller Untersuchungen;

b) bei der isothermischen (d. h. bei konstanter Temperatur ausgeführter) Expansion geht die zugeführte Wärme ganz in äussere Arbeit, und umgekehrt geht bei der Kompression die durch äussere Kraft geleistete Arbeit ganz in Wärme über. Es wird somit bei Volumänderungen des Gases keine innere Arbeit verrichtet. Auch dies ist ein experimenteller Satz, welcher dadurch nachgewiesen werden kann, dass bei dem Einströmen eines Gases in einen leeren Raum keine bleibende Temperaturänderung eintritt.

Um Missverständnissen vorzubeugen, sei hier gleich bemerkt, dass sich bei Volumänderung eines Gases nur die Menge innerer Energie unverändert erhält, während natürlich ihre Wirkungsfähigkeit geändert wird. Beide obigen Sätze gelten für kein Gas vollkommen streng, wie ja auch das Gesetz von Mariotte nicht ganz streng richtig ist. Die hieraus entstehende kleine Unsicherheit in der Bestimmung der Carnotschen Funktion, also in der Berechnung der Wirkungsfähigkeit der Wärme werden wir später umgehen lernen.

Unser Kreisprozess (Fig. 5) besteht nun in folgenden Operationen:

Erste Operation. Ein Gas vom Druck $A_2 a$ und Volum Oa, Temperatur t_2 wird bei konstantem Volum durch Wärmezufuhr auf die höhere Temperatur t_1 gebracht. Dabei steigt sein Druck nach dem Gay-Lussacschen Gesetze, d. h. proportioniert der absoluten Temperatur $273 + t_2 : 273 + t_1$, wofür wir fortan die absoluten Temperaturen T_2 und T_1 setzen werden.

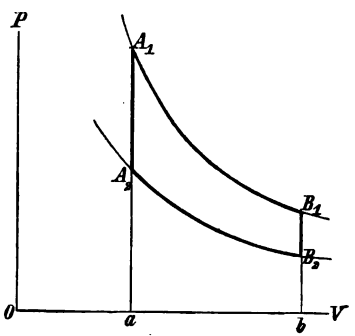

Fig. 5.

Zweite Operation. Das Gas wird vom Volum Oa und erhöhtem Druck aA_1 unter Wärmezufuhr expandiert (nach der Mariotte-

schen Linie), bis sein Druck auf $B_1 b$ und das Volumen auf Ob sinkt. Dabei leistet es eine Arbeit gleich der Fläche aA_1B_1ba und nimmt eine daraus berechenbare Wärmemenge Q_1 auf. Man braucht ja für diesen Zweck nur die gefundene Arbeit durch das sogenannte mechanische Äquivalent der Wärme zu dividieren.

Dritte Operation. Das Gas wird bei konstantem Volumen auf die ursprüngliche Temperatur t_2 (absolute Temperatur T_2) abgekühlt, wobei es keine Arbeit leistet und dieselbe Wärmemenge abgiebt, die es bei der ersten Operation (Erwärmung von T_2 auf T_1) aufgenommen hat. Der Druck sinkt auf B_2, das Volum bleibt Ob.

Vierte Operation. Das Gas wird bei konstanter Temperatur T_2 (nach Celsius t_2) auf das ursprüngliche Volumen Oa und somit auch auf den ursprünglichen Druck aA_2 komprimiert. Somit ist der Kreisprozess beendigt. Bei der Kompression wird eine Arbeit $B_2baA_2B_2$ geleistet und ganz in Form von Wärme abgegeben.

Denken wir uns diesen Prozess in idealer Weise ausgeführt, so müssen wir die Erwärmung des Gases mit Hilfe einer unendlichen Anzahl Körper vornehmen, welche jede Temperatur zwischen T_1 und T_2 besitzen, und jedesmal denjenigen Körper anwenden, welcher die gerade vorhandene Gastemperatur hat. In ähnlicher Weise kann man sich auch die Abkühlung des Gases geleistet denken, so dass im Grenzfall, der natürlich nicht streng realisierbar ist, kein Verlust an Wirkungsfähigkeit der Wärme in Betracht käme. Da nun nach dem Gesetze, dass die spezifische Wärme eines Gases unabhängig ist vom Volumen, die bei der Erwärmung des Gases aufgenommene Wärme genau gleich der bei der Abkühlung abgegebenen ist, und da im Grenzfall jeder Wärmeaufnahme bei bestimmter Temperatur eine genau gleiche Wärmeabgabe bei derselben Temperatur entspricht, so fallen die bei der Erwärmung und Abkühlung des Gases nötigen Wärmemengen ganz ausser Betracht, d. h. ihre Wirkungsfähigkeit hat an der Arbeit unseres Kreisprozesses keinen Anteil, und es verbleiben nur noch die Wärmemengen Q_1 und Q_2, gerade so wie bei dem Carnotschen Kreisprozess.

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Diese Wärmemengen berechnen sich aber aus der Arbeit, welche bei der Expansion gewonnen, resp. bei der Kompression aufgeboten werden müssen. Sind wir im stande, das Verhältnis dieser Arbeiten anzugeben, so haben wir auch die Carnotsche Funktion, also ein Mass für die Wirkungsfähigkeit der Wärme beim Übergang von der Temperatur T_1 auf T_2.

Die Expansion und Kompression erfolgt in unserem Kreisprozess zwischen zwei genau gleichen Volumen. Die zugehörigen Drucke auf den Kolben, d. h. die Spannungen des Gases bei gleichem Volumen, aber verschiedener absoluter Temperatur T_1 und T_2, stehen im Verhältnis der absoluten Temperaturen; bei der Expansion ist mit anderen Worten der Gasdruck immer im Verhältnis $\frac{T_1}{T_2}$ grösser, als in demselben Stadium der Kompression (bei demselben Volumen). Daher steht auch die Expansionsarbeit zur Kompressionsarbeit im Verhältnis $\frac{T_1}{T_2}$, und in demselben Verhältnis stehen auch die dieser Arbeit gleichen („äquivalenten") Wärmemengen. Wir dürfen also die Gleichung aufstellen:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2},$$

womit die Carnotsche Funktion gefunden ist.

Aus dieser Gleichung kann nun mit Leichtigkeit die Wärmemenge berechnet werden, welche bei dem Übergang der Wärme von der höheren Temperatur T_1 auf die niedere T_2 im günstigsten Falle in Arbeit umgesetzt werden kann. Es ist

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2},$$

$$Q_1 \frac{T_2}{T_1} = Q_2 \quad \text{und} \quad Q_1 - Q_2 = Q_1 \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

oder

$$Q_1 - Q_2 = Q_2 \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_2}.$$

Die auf Kosten einer gegebenen Wärmemenge gewinnbare Arbeit ist daher nicht einfach der Temperaturdifferenz, also dem Wärmegefälle proportioniert, sondern hängt auch von der Höhe der Temperatur überhaupt ab. Je höher die Temperaturen, zwischen welchen die Wärme übergeführt wird, desto kleiner ist die Wir-

kungsfähigkeit bei gleicher Temperaturdifferenz. Um bei hoher Temperatur aus derselben Wärmemenge dieselbe Arbeit zu erlangen, muss das Temperaturgefälle viel grösser sein; je nachdem man die gewinnbare Arbeit auf die bei höherer Temperatur eintretende oder die bei niederer austretende Wärmemenge bezieht, kommt auch der grössere oder kleinere Divisor T_1 oder T_2 in Anwendung.

Nach den ganzen bisherigen Ausführungen kann wohl kein Zweifel daran sein, dass die Gleichung

$$Q_1 - Q_2 = \frac{Q_1}{T_1} \cdot (T_1 - T_2) = \frac{Q_2}{T_2}(T_1 - T_2)$$

nur den Grenzwert der im günstigsten Falle gewinnbaren und bei Umkehrung des Vorganges mindestens aufzuwendenden Arbeit, gemessen in Calorien, giebt. Um nun gleich auch von dieser Gleichung Nutzen zu ziehen, wollen wir die wichtigsten Folgerungen aus derselben für die Praxis ziehen. Wenn wir eine Dampf- oder sogenannte geschlossene Heissluftmaschine betrachten, so finden wir bald, dass man sich dieselbe nach einem Kreisprozess arbeitend denken kann. Die in solchen Maschinen wirksame Luft oder der Dampf haben keine andere Fähigkeit Arbeit zu leisten, als die ihnen durch Erwärmung verliehene, und verlassen die Maschine zwar nicht gerade in dem Anfangszustand, aber doch in einem Zustand, aus welchem sie in ihre ursprüngliche Form (Wasser oder Luft von atmosphärischem Druck) zurückkehren können, ohne dazu besonderer äusserer Arbeit zu bedürfen. Sie treten in die Atmosphäre mit höherer Temperatur aus und kühlen sich ab; eventuell wird die Luft aus einer Heissluftmaschine auch nicht ausgestossen und macht einen wirklichen Kreisprozess durch. Jedenfalls kommt also bei diesen Maschinen nur die Wirkungsfähigkeit der Wärme als treibendes Agens in Betracht, und sofern diese Maschinen keine vollständigen Kreisprozesse der Luft oder des Wassers ausführen, gereicht ihnen dies höchstens zum Nachteil, nicht aber zum Vorteil. Die in solchen Maschinen gewinnbare Arbeit kann also nur von den Temperaturgrenzen abhängen, innerhalb welcher sie arbeiten, und eine Heissluftmaschine könnte also in dieser Hinsicht nur soweit einen Vorzug vor der Dampfmaschine beanspruchen, als sie eine höhere Anfangstemperatur zulässt. Da diesem Vorzug wieder Nachteile in der Instand-

haltung und den für eine gewisse Leistung erforderlichen Dimensionen der Maschine entgegenstehen, konnte die Heissluftmaschine die Dampfmaschine nur unter ganz besonderen Umständen verdrängen. Die Dampfmaschine wirkt im wesentlichen auf folgende Weise: Die Feuerung des Kessels liefert die Wärme zur Bildung von Dampf bei höherer Temperatur. Dieser Dampf wirkt auf den Kolben, zuerst nahe unter konstantem Druck, darauf wird er expandiert bis sein Druck dem Atmosphärendruck nahe kommt, und endlich wird der Dampf entweder noch mit einem Überdruck in die Atmosphäre oder mit einem Minderdruck in den Kondensator ausgestossen. In beiden Fällen kann man sich ihn entweder direkt oder nach der in der Atmosphäre schliesslich auch erfolgten Kondensation als Wasser in den Kessel zurückgeführt denken.

Auf der einen Seite findet also Wärmeaufnahme bei einer Temperatur über 100° (entsprechend dem höheren Druck im Kessel) und eine Wärmeabgabe bei 100° (bei Maschinen ohne Kondensation) oder unter 100°, bei ca. 50°—60°, im Kondensator statt. Aus diesen Daten lässt sich leicht das denkbare Maximum in Arbeit verwandelbarer Wärme berechnen. Wäre z. B. die Temperatur t_1 im Kessel gleich 150°, so ist diese Temperatur nach absoluter Skala gleich $273 + 150 = 423 = T_2$. Arbeitet die Maschine ohne Kondensation, so ist die niedere Temperatur $t_2 = 100°$, in absoluter Skala daher $373 = T_2$.

Die in Arbeit verwandelbare Wärme wäre daher $\frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{50}{425} = 0{,}118 = 11{,}8\,\%$ der im Kessel aufgenommenen, oder $\frac{50}{373} = 0{,}134 = 13{,}4\,\%$ der in die Luft abgegebenen Wärme.

Der Nutzen der Kondensation wird daraus leicht ersichtlich. Wäre die Temperatur im Kondensator 60°, so erhalten wir $T_2 = 273 + 60 = 333$ und $\frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{90}{425} = 0{,}212 = 21{,}2\,\%$ der im Kessel aufgenommenen, oder $\frac{90}{333} = 0{,}27 = 27{,}0\,\%$ der im Kondensator abgegebenen Wärmemenge. Steigt die Anfangstemperatur im Kessel sehr beträchtlich, arbeitet also eine Dampfmaschine mit sehr hochgespanntem Dampf, so hat die Kondensation auf die in

Arbeit umgesetzte Wärme natürlich einen verhältnismässig viel kleineren Einfluss. Auch vermag natürlich keine wirkliche Maschine unter angenommenen Verhältnissen eine so grosse Arbeit zu liefern, wie sie hier berechnet wird, aber praktische Ermittelungen haben ergeben, dass gute Dampfmaschinen diesen berechneten Werten recht nahe kommen.

Da die Verdampfungswärme eine ausserordentlich hohe ist (sie beträgt ja für 1 kg Wasser je nach der Temperatur rund 500—536 Calorien), so haben Dampfmaschinen den grossen Vorzug, mit kleinen Mengen Dampf sehr viel Wärme zu übertragen, während Heissluftmaschinen bei der Expansion resp. Kompression auf das gleiche Gewicht Luft nur weitaus weniger Wärme zu übertragen gestatten. Sie müssen also für gleiche Pferdestärken eine weitaus grössere Menge Luft fassen, und werden dadurch sehr gross und kostspielig. Andererseits steigt aber die Spannung des Dampfes mit der Temperatur so ungemein rasch, dass es schwer hält, die Temperatur im Kessel beliebig zu steigern, und damit die obere Temperaturgrenze T_1 (die wir ja allein nur ganz in der Gewalt haben, während wir bei der niederen Temperatur T_2 durch die einmal gegebene Grenze unserer mittleren Jahrestemperatur beschränkt sind), hinaufzurücken. Damit ist durch die Festigkeit der uns verfügbaren Materialien eine schwer zu überschreitende Schranke der Temperatur im Kessel gegeben. Um diese Verhältnisse näher zu beleuchten, folgt eine kleine Tabelle, in welcher ich aus den Tabellen der Spannkraft des Wasserdampfes bei höheren Temperaturen und unter Annahme einer Maschine ohne Kondensation ($T_2 = 273 + 100 = 373$) die Prozente der in Arbeit verwandelbaren aufgenommenen Wärme zusammengestellt habe.

Temperatur ° C.	Spannkraft kg per cm²	% Gewinnbare Arbeit $100\,\frac{T_2 - T_1}{T_2}$
100	1,03	0
120	2,03	5,09
130	2,76	7,44
140	3,69	9,68
150	4,87	11,82

Temperatur ° C.	Spannkraft kg per cm²	% Gewinnbare Arbeit $100\frac{T_2-T_1}{T_2}$
160	6,32	13,86
170	8,10	15,80
180	10,26	17,66
190	12,84	19,43
200	15,89	21,14

5. Temperaturdefinitionen.

Wir haben die Wirkungsfähigkeit der Wärme beim Übergang von einem wärmeren Körper von der absoluten Temperatur T_1 auf einen kälteren von der Temperatur T_2 durch den Ausdruck $\frac{T_1-T_2}{T_1}\cdot Q_1 = \frac{T_1-T_2}{T_2}\cdot Q_2$ messen gelernt. Die für die Ableitung dieses Ausdruckes erforderliche Annahme über die spezifische Wärme eines Gases bei konstantem Volumen, dass diese nämlich vom Volumen völlig unabhängig ist, und ferner die Annahme, dass ein Gas bei Volumänderungen gar keine Veränderung der Menge seiner inneren Energie erleidet, sind in einem gewissen Grade bedenklich. Heute, wo das Verhalten der Gase bei verschiedenen Drucken und Temperaturen ziemlich eingehend studiert ist, wissen wir sicher, dass es kein vollkommenes Gas giebt, d. h. kein Gas, welches den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac vollkommen streng gehorchen würde, kein Gas, welches nicht verdichtet werden könnte, und welches auch die beiden oben gemachten Annahmen völlig streng erfüllen würde. Es wäre daher recht wohl denkbar, dass der obige Ausdruck nicht vollkommen richtig ist. Besondere Schwierigkeiten erwachsen aus diesen Umständen bei der Anwendung der gefundenen Formel bei niederen Temperaturen. Je niedriger die Temperatur, desto weniger erfüllen Gase die gemachten Voraussetzungen; überdies weichen Thermometer, welche verschiedene Substanzen enthalten, bei niederen Temperaturen recht merklich in ihren Angaben voneinander ab, ja es ist sicher, dass es z. B. kein Gas giebt, welches bis nahe zum absoluten Nullpunkt herab verlässliche Temperaturangaben liefern könnte. Auf der einen Seite kommen wir also in Verlegenheit,

wie wir die absoluten Temperaturen messen sollen, und auf der anderen Seite haben wir keine Gewähr, dass unsere Formel, in welche diese Temperaturen eingehen, wirklich streng zutrifft. Diese Verhältnisse waren es auch, die mich veranlassten, für die Ableitung der Carnotschen Funktion einen möglichst einfachen Weg einzuschlagen. Was können seitenlange Berechnungen nützen, wenn zuletzt ihr Resultat doch in Frage kommen muss? Andererseits muss aber die Lösung der gestellten Frage nach der Wirkungsfähigkeit der Wärme in bezug auf die Temperatur dringend gewünscht werden.

Die geschilderten Schwierigkeiten können nun auf eine recht einfache Weise umgangen werden; man muss sich nur darüber klar werden, dass unsere Temperaturskalen in hohem Grade willkürlich und konventionell sind. Speziell ist die Wahl der thermometrischen Substanz eine recht willkürliche, so dass man sich gestehen muss, es sei eigentlich ganz gleichgültig, welche thermometrische Substanz gewählt wird, wenn sie nur mit steigender Temperatur ihr Volumen, auf dessen Messung ja doch schliesslich unsere Thermometer beruhen, fortwährend vergrössert. Für ein Thermometer taugen nur solche Körper nicht, die z. B., wie das Wasser, bei einer gewissen Temperatur ein kleinstes Volumen haben, oder welche Änderungen des Aggregatzustandes, die ja stets mit Volumänderungen bei konstanter (oder fast konstanter) Temperatur verbunden sind, erleiden; mit Rücksicht auf diesen letzten Umstand ist es klar, dass wir eigentlich gar keine Substanz haben, die bei allen Temperaturen zur Konstruktion eines Thermometers geeignet wäre. Für ein gegebenes Temperaturintervall steht uns aber immer die Wahl zwischen einer grossen Menge geeigneter Substanzen frei, und es ist ganz müssig, darüber zu streiten, welche davon eigentlich richtige Angaben liefert. Erfüllt sie nur die oben gestellte Bedingung, dass sie nämlich ihr Volumen mit steigender Temperatur stetig vergrössert (und daher auch innerhalb des gewählten Temperaturintervalls keine Änderung des Aggregatzustandes erleidet), ist sie auch tauglich, und wenn verschiedene Thermometer verschiedene Angaben für Temperaturen innerhalb der gewählten beiden Fundamentaltemperaturen liefern, so ist dies eben nicht zu ändern. Bei vielen Thermometern spielt

auch die Ausdehnung des Thermometergefässes eine Rolle, wodurch die Willkürlichkeit der Temperaturskalen natürlich noch vergrössert wird.

Unzweifelhaft fest stehen nur die Begriffe Temperatur und Temperaturzunahme; welche Zahlenangaben wir für eine gewisse, bestimmt definierbare Temperatur (z. B. den Schmelzpunkt des Eises, Siedepunkt des Wassers, beide bei 760 mm Barometerstand, Schmelzpunkt des reinen Silbers, Goldes, Platins u. s. w.) machen, ist vollkommen gleichgültig. Wir dürfen höchstens verlangen, dass ein Thermometer für die notorisch höheren Temperaturen auch höhere Zahlen liefert, aber ein Streit darüber, welche Zahlenangabe richtig ist, wäre ein blankes Verkennen der geschichtlichen Entstehung der Temperaturmessung.

Nun wissen wir aber, dass die Wirkungsfähigkeit der Wärme nur von der Temperatur abhängen kann, und diese Thatsache bietet ein willkommenes Mittel, die geschilderten Schwierigkeiten in der Temperaturmessung zu umgehen, indem wir die Wirkungsfähigkeit der Wärme als Mass der Temperatur benutzen. Diesen Weg hat thatsächlich Thomson eingeschlagen. Er definiert die Temperatur T in der Weise, dass er bestimmt, es solle der Grenzwert der bei einer Temperatur in einem Carnotschen Kreisprozesse eintretenden zum Grenzwerte der austretenden Wärmemenge im Verhältnis der Temperaturen stehen:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{oder} \quad \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}.$$

Für den Grenzwert in Arbeit verwandelbarer Wärme:

$$Q_1 - Q_2 = \frac{Q_1}{T_1}(T_1 - T_2) = \frac{Q_2}{T_2}(T_1 - T_2)$$

ist noch eine willkürliche Annahme über den Zahlenwert der Differenz $T_1 - T_2$ erforderlich. Nimmt man beispielsweise als Fundamentaltemperaturen die üblichen (Schmelzpunkt des Eises und Siedepunkt des Wassers bei 760 mm Barometerstand) und setzt ihre Differenz $T_1 - T_2$ willkürlich gleich 100°, so erhält man eine Temperaturskala, die zufällig mit unserer gewöhnlichen absoluten Skala, Celsiusgrade gezählt von ca. 273° unter dem Schmelzpunkt des Eises bei 760 mm Barometerstand, sehr gut übereinstimmt.

Diese Übereinstimmung zwischen der willkürlichen, alten absoluten Skala mit Celsiusgraden und der so definierten Thomsonschen Skala beruht neben unseren absichtlichen Massnahmen eben nur darauf, dass die bei ersterer als thermometrische Substanz gewählte Luft den bei der Ableitung der Carnotschen Funktion gemachten Annahmen über ihre spezifische Wärme bei konstantem Volum und über die Konstanz der Menge innerer Arbeit bei Volumänderungen sehr nahe genügt, und dass die Ausdehnung fester Körper (des Thermometergefässes) der Ausdehnung der Luft sehr nahe proportioniert ist. Wäre beispielsweise Kohlensäure thermometrische Substanz, dann würde die Übereinstimmung beider Temperaturskalen schon bei gewöhnlichen Temperaturangaben viel grösser ausfallen, weil eben Kohlensäure den gemachten Voraussetzungen viel weniger genügt, und bei sehr niederen Temperaturen ist jede Übereinstimmung zwischen beiden völlig illusorisch. Bald müsste auch wegen der Kondensation der Kohlensäure auf eine andere thermometrische Substanz übergegangen werden, z. B. auf Weingeist. Bei noch niederen Temperaturen wird wahrscheinlich auch dieser Ausweg nicht hinreichen. Die Willkürlichkeit unserer gewöhnlichen Temperaturangaben erscheint dadurch wohl genügend erwiesen, und damit ist auch die Zweckmässigkeit und Notwendigkeit einer, auf der Wirkungsfähigkeit der Wärme allein beruhenden Temperaturmessung klar gelegt.

Allerdings darf nicht verkannt werden, dass die Messung der Wirkungsfähigkeit der Wärme selbst den grössten Schwierigkeiten unterliegt. Es gilt ja Grenzwerte der gewinnbaren Arbeit zu bestimmen, die eben ihrer Natur nach gar nie gemessen, sondern nur berechnet werden können. Schwierigkeiten in der Temperaturmessung sind aber einmal vorhanden, und es bleibt nur die Wahl, entweder auf eine rationelle Temperatur überhaupt zu verzichten und alle über die Wirkungsfähigkeit der Wärme ableitbaren Sätze in die Fesseln einer willkürlichen Temperaturskala zu legen, und dadurch von den Eigenschaften ganz beliebig gewählter Körper abhängig zu machen, oder bei Annahme einer rationellen Temperaturdefinition die wirkliche Messung der Temperaturen nach der gewählten Skale eine Arbeit der Zukunft sein zu lassen. Die Wissenschaft hat sich begreiflicherweise für das

letztere entschieden und betrachtet es als ihre Aufgabe, die Eigenschaften thermometrischer Substanzen, z. B. der Luft, des Quecksilbers, des Weingeistes u. s. w. derart genau zu studieren, dass ihre Angaben auf die rationelle Temperaturskala umgerechnet werden können. Wie weit und auf welchem Wege man da vorgeschritten ist, das zu erörtern überschreitet die Grenzen dieses Schriftchens. Es genüge die Bemerkung, dass innerhalb der gewöhnlichen Temperaturgrenzen die Angaben eines Luftthermometers, gezählt von ca. 273° unter dem Schmelzpunkt des Eises mit der rationellen Temperaturskala Thomsons recht gut übereinstimmen. Wahrscheinlich ist dies auch bei hohen Temperaturen der Fall. Für sehr niedere Temperaturen hat man aber noch kein Mittel zur sicheren Reduktion unserer Angaben von Thermometern auf die rationelle Temperaturskala. Dies kann uns aber von der Benutzung der Thomsonschen Temperaturdefinition aus dargelegten Gründen nicht abhalten, denn wir würden mit der Wahl einer willkürlichen Skala einen schlechten Tausch machen.

6. Reduzierte Wärmemengen.

Nachdem die Notwendigkeit einer rationellen Temperaturmessung dargethan und die Thomsonsche Temperaturdefinition als Richtschnur für die weiteren Betrachtungen angenommen worden ist, können wir zum weiteren Ausbau der Sätze über die Wirkungsfähigkeit der Wärme übergehen.

Bei solchen Studien macht sich nun eine schon erwähnte Eigentümlichkeit der obigen Formeln recht unangenehm bemerkbar, ohne dass man imstande wäre, sie durch eine andere Temperaturdefinition oder ähnliche Kunstgriffe zu umgehen. Denken wir uns mit einer bestimmten Wärmemenge Q_1 von niedriger Temperatur T_1 eine Reihe von Carnotschen Kreisprozessen ausgeführt, bei welchen die Anfangstemperatur allemal T_1 ist, während durch die adiabatische Kompression (erste Operation) folgeweise auf die immer höheren und höheren Temperaturen T_2, T_3, T_4 u. s. w. übergegangen wird, so erhalten wir entsprechende Wärmemengen Q_2, Q_3, Q_4 u. s. w. Es steht uns auch frei, die Kreisprozesse in umgekehrter Richtung geführt zu denken, so dass

etwa jeweilig die Wärmemenge Q_2 bei der Temperatur T_2, die Wärmemenge Q_3 bei der Temperatur T_3 aufgenommen und jedesmal die gleiche Wärmemenge Q_1 bei der gleichen Temperatur abgegeben wird. Die so bestimmten Wärmemengen sind ja doch nur Grenzwerte und bleiben daher numerisch gleich, ob wir uns den Kreisprozess in der oder jener Richtung ausgeführt denken, während eine wirkliche Ausführung solcher Versuche natürlich mit Verlusten an gewonnener oder aufgebotener Arbeit verbunden wäre. Für diese Kreisprozesse gilt nun

$$\frac{Q_0}{T_0} = \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_3}{T_3} \text{ u. s. w.,}$$

wie wohl ohne weiteres klar ist. Wir haben ja unsere Thermometerskala darnach eingerichtet, dass diese Beziehungen zutreffen. Was uns interessiert, ist jene Wärmemenge, welche beim Übergang der Wärme von einer höheren auf eine niedere Temperatur in Arbeit verwandelt werden kann. Bezeichnen wir diese Wärmemenge mit L, mit dem Index der Anfangstemperatur und Endtemperatur, so ist

$$L_{10} = \frac{Q_1}{T_1}(T_1 - T_0)$$

$$L_{21} = \frac{Q_2}{T_2}(T_2 - T_0)$$

$$L_{30} = \frac{Q_3}{T_3}(T_3 - T_0) \quad \text{u. s. w.}$$

Wie schon früher einmal bemerkt worden, ist also die in Arbeit verwandelbare Wärme und somit auch die gewinnbare Arbeit selbst nicht einfach der Temperaturdifferenz proportioniert, sondern auch von der Höhe der Temperatur, bei welcher die Wärme in den Kreisprozess ein- oder austritt, abhängig. Nun können für die in Arbeit verwandelbare Wärme auch Formeln aufgestellt werden, in welchen statt $\frac{Q_3}{T_3} = \frac{Q_2}{T_2}$ u. s. w. der gleichwertige Ausdruck $\frac{Q_0}{T_0}$ erscheint, aber auch dann hat man wieder die absolute Höhe der Temperatur T_0 in der Formel. Es ist dies auch ganz begreiflich; die genannten Wärmemengen hängen in einer Reihe von Kreisprozessen, wie wir sie angenommen haben, derart von der Tem-

peratur ab, dass jeder bestimmten Temperatur auch eine bestimmte andere Wärmemenge entspricht, und daher ist es unmöglich, in die Rechnung eine beliebige Wärmemenge einzuführen, ohne zugleich die zugehörige absolute Temperatur in Rechnung zu ziehen; andernfalls müsste ja die Formel Werte liefern, die nicht an der Wirkungsfähigkeit der Wärme, sondern bloss von unserer Willkür abhängen würden.

Es lag daher nahe, die Werte

$$\frac{Q_3}{T_3} = \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_0}{T_0}$$

mit einem besonderen Namen zu belegen und mit ihnen so zu rechnen, als wären sie eine ursprünglich gegebene und nicht erst aus zwei anderen zu berechnende Grösse. Doch hat eine solche Grösse auf den ersten Blick keine tiefere Bedeutung, als etwa die Entfernung von Paris nach Berlin, dividiert durch die Anzahl gerade bekannter Asteroiden. Daher ist es dringend erwünscht, an diesen Wert eine anschauliche physikalische Vorstellung zu knüpfen, und die ist wirklich zu finden.

Denken wir uns zu der geschilderten Reihe von Kreisprozessen noch einen weiteren Kreisprozess hinzu, bei welchem jede Wärmemenge, z. B. Q_3, auf die Temperatur Eins übertragen wird, und bezeichnen die dabei resultierende Wärmemenge mit S, so wird

$$\frac{Q_3}{T_3} = \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q^0}{T^0} = \frac{S}{1} = S.$$

Die Quotienten aus den Wärmemengen durch die zugehörigen Temperaturen stellen also jene Wärmemenge dar, welche beim Carnotschen Kreisprozess resultieren würde, wenn er bis auf die absolute Temperatur Eins fortgesetzt würde.

Mit Hilfe des Wertes S können wir in unserer Serie von Kreisprozessen auch die Arbeit zwischen beliebigen Temperaturgrenzen berechnen, z. B. $L_{32} = S(T_3 - T_2)$ u. s. w.

Die so störende Abhängigkeit der zu suchenden Arbeitsgrössen von der Höhe der absoluten Temperatur ist also verschwunden, aber wohlbemerkt, nur deshalb, weil wir auf die Benutzung eines

aus der Reihe zusammengehöriger Wärmemengen beliebig herausgegriffenen Wertes verzichtet haben und nur jene Wärmemenge zur Grundlage der Berechnung machen, welche bei einer ganz bestimmten Temperatur, der Temperatur „ein Grad über dem absoluten Nullpunkt" von den ursprünglichen Wärmemengen übrig bleiben würde, wenn man den Kreisprozess bis zu dieser Temperatur herab fortsetzen würde. Die Grösse S hat also eine ganz anschauliche Bedeutung, sie ist kein mathematisches Schemen, und wenn wir eine Wärmemenge durch die absolute Temperatur dividieren, bei welcher sie in einen Carnotschen Kreisprozess eingeht, so berechnen wir damit die Wärmemenge, welche noch übrig bliebe, ohne in Arbeit verwandelt worden zu sein, wenn man diese Wärmemenge ohne jeden Arbeitsverlust bis auf die absolute Temperatur Eins herabsinken liesse. Clausius hat die Grösse $\frac{Q}{T} = S$ als Verwandlungswert zu bezeichnen vorgeschlagen; eine gewisse Berechtigung hat ja diese Bezeichnung, aber wenn man streng nach dem Wortlaut schliessen wollte, so müsste man eigentlich diesen Quotienten als „Nichtverwandlungswert" bezeichnen, denn er giebt ja die Wärmemenge an, welche bei einem Übergang der Wärme auf die absolute Temperatur Eins nicht in Arbeit verwandelt wird, sondern als Wärme erhalten bleibt.

Um die physikalische Bedeutung der Grösse S besser zu kennzeichnen, dürfte sich daher eine andere Ausdrucksweise empfehlen, und ich erlaube mir für sie die Bezeichnung „reduzierte Wärmemenge" in Vorschlag zu bringen; ich denke mir eben jede in einen Kreisprozess eingehende Wärmemenge durch den Übergang auf die Normaltemperatur Eins reduziert.

Es brauchen deshalb die in Betracht kommenden Wärmemengen und Temperaturen nicht durchaus grösser zu sein, als die reduzierte Wärmemenge und die Temperatur Eins, sondern sie können auch kleiner sein resp. tiefer liegen. Dann denke man sich dieselben einfach mit Hilfe äusserer Arbeit durch einen Carnotschen Kreisprozess auf die Normaltemperatur gehoben. Reduzieren heisst ja im wissenschaftlichen Sprachgebrauch nicht notwendig „Verkleinern", sondern das Wort kann ebenso ein entsprechendes Vergrössern bedeuten. Bleiben wir aber gegebenen

Falles bei der Thomsonschen Skala mit beiläufig Celsiusgraden, dann wird das Reduzieren einer Wärmemenge ohnehin meist auf ein Herabführen zu einer tiefer liegenden Temperatur und somit auch ein Verkleinern desselben hinauskommen.

Die Temperatur „ein Grad über dem absoluten Nullpunkt" ist nun aber auch eine ziemlich ungewohnte, und erinnert man sich, dass die Bestimmung der Temperatur nach der Thomsonschen Temperaturskala ganz bedeutende Schwierigkeiten hat, so kommt man in einige Zweifel, ob da nicht Irrtümer, fehlerhafte Rechnungen und dergleichen unterlaufen können. Diese Zweifel sind aber nicht gerechtfertigt, und wem die Temperatur Eins über Null zu tief vorkommt, der braucht sich nur von den Celsiusgraden zu emanzipieren und irgend eine beliebige, ihm zusagende Temperatur als Temperatur Eins zu wählen. Machen wir beispielsweise den Schmelzpunkt des Eises zu der Temperatur ein Grad über den absoluten Nullpunkt, dann wird eben entsprechend der Grad zwei dieser neuen Skala bei etwa 273°, also bei ca. 546° der früher angenommenen Temperaturskala, zu liegen kommen. Die Grade und die Wärmemengen S werden grösser, aber an den Formeln wird nichts geändert; sie drücken ja Beziehungen aus, die von der Wahl einer Normaltemperatur unabhängig sind, ebenso wie die Formeln der Planimetrie gleich bleiben, ob man Längen mit dem Meter oder nach Klaftern misst.

7. Die Wirkungsfähigkeit der Wärme.

Wenn wir eine beliebige Wärmemenge, z. B. Q_1, zur Verfügung haben, so ist es wohl a priori klar, dass auf ihre Kosten höchstens jene Arbeit gewonnen werden kann, welche sich aus dieser Wärmemenge durch Multiplikation mit dem sogenannten mechanischen Äquivalent der Wärme berechnet. Bezeichnen wir dasselbe mit dem Zeichen J (ca. 424 Meterkilogramm), so ist die gewinnbare Arbeit JQ_1. Die totale, gesamte Wirkungsfähigkeit dieser Wärmemenge ist also immer JQ_1, sei die Temperatur dieser Wärmemenge welche immer. Nun handelt es sich aber bei der Beurteilung der Wirkungsfähigkeit einer Wärmemenge nie um die gesamte Wirkungsfähigkeit, sondern nur um jene, welche beim

Übergange der Wärmemenge zwischen bestimmten Temperaturgrenzen zum Vorschein kommt, und diese ist wesentlich verschieden, je nachdem die ursprüngliche Temperatur der gegebenen Wärmemenge höher oder tiefer ist. Die latente Wärme des Eises kann freiwillig nicht von der Schmelztemperatur des Goldes auf jene des Bleies übergehen, wohl aber kann dies eine ebensolche Wärmemenge, wenn sie vom Knallgasgebläse herstammt. Mit der totalen Wirkungsfähigkeit einer Wärmemenge ist uns also nicht gedient, wenn wir diese einfach durch die gegebene Wärmemenge selbst messen wollen, denn diese könnte nur dann gewonnen werden, wenn die Schlusstemperatur eines Carnotschen Kreisprozesses Null wäre, wenn also in der Formel

$$L = \frac{Q_1}{T_1}(T_1 - T_0)$$

T_0 gleich Null wäre. Es giebt aber keinen Körper von dieser Temperatur, und die Ausführung eines solchen Kreisprozesses ist auch schon deshalb undenkbar, weil wir dann auf den Körper von der Temperatur Null eine Wärmemenge Null überführen sollten. Wenn wir also eine Wärmemenge Arbeit leisten lassen wollen, ohne die Wirkungsfähigkeit der Energie eines Zwischenkörpers bleibend zu ändern, müssen wir selbstredend immer einen Kreisprozess wählen, und darauf gefasst sein, dass aus diesem Kreisprozess noch eine endliche Wärmemenge von vielleicht sehr kleiner, aber immer noch endlicher Temperatur hervorgehen wird.

Wir können uns also auf keine Weise von der Berücksichtigung der Temperatur emanzipieren, und da ist es das beste dabei zu bleiben, dass die Wirkungsfähigkeit der Wärme stets auf eine Normaltemperatur bezogen wird. Um die Wirkungsfähigkeit einer bestimmten Wärmemenge zu messen, führen wir sie immer auf die bestimmte Temperatur ein Grad über dem absoluten Nullpunkt über. War ihre Temperatur höher, so gewinnen wir Arbeit, war sie tiefer, so müssen wir Arbeit aufwenden; die bei der Temperatur Eins austretende Wärmemenge S ist aber die „reduzierte Wärmemenge". Die Wirkungsfähigkeit der ursprünglichen Wärmemenge zwischen beliebigen Temperaturgrenzen ist dann das Produkt aus der reduzierten Wärmemenge mit der Temperaturdifferenz.

Es fragt sich nun, in welcher Weise wir die totale Wirkungsfähigkeit dieser Wärmemenge Q_1 messen sollen; war die ursprüngliche Temperatur gleich T_1, so ist offenbar die totale Wirkungsfähigkeit

$$Q_1 = T_1 S,$$

wenn wir die gewinnbare Arbeit durch Wärmeeinheiten ausdrücken. Wollen wir sie in Meterkilogramm statt in Calorien erhalten, so haben wir diesen Wert noch mit dem mechanischen Äquivalent der Wärme J gleich nahezu 424 zu multiplizieren. Obwohl nun Q_1 gleich $T_1 S$ wird, wenn wir als Anfangstemperatur eines Kreisprozesses die Temperatur T_1 der gegebenen Wärmemenge und als Schlusstemperatur den absoluten Nullpunkt wählen, so ist doch die physikalische Bedeutung der aus der Arbeit Q_1 gewinnbaren Arbeit JQ_1 eine ganz andere, als die des gleich grossen Produktes JT_1S. Wenn bei einer Zustandsänderung die Wärme Q_1 wirklich in Arbeit verwandelt wird, so erhält man eine Arbeit $A = JQ$; das wissen wir auf Grundlage des ersten Hauptsatzes der mechanichen Wärmetheorie. Wenn wir dagegen die totale Wirkungsfähigkeit derselben Wärmemenge mit der Arbeit $A = JT_1S$ messen, so setzen wir einen bis zum absoluten Nullpunkt herab fortgesetzten Kreisprozess voraus, und der ist schon deshalb unmöglich, weil es keinen Körper ohne endliche Temperatur giebt. Das letztere ist ein physikalisches Axiom, welches schon durch die tägliche Erfahrung gegeben ist, und dessen physikalische Notwendigkeit auch daraus hervorgeht, weil bei einem solchen Kreisprozesse die ganze Wärme Q_1 in Arbeit verwandelt werden könnte, ohne dass sich der Zustand des Zwischenkörpers bleibend ändern, und dass Wärme wirklich auf einen kälteren Körper übergehen müsste. Ein solcher Kreisprozess würde das perpetuum mobile realisieren, würde eine Wirkung ohne Ursache geben. Dazu kommt noch, dass in die Gleichung $A = JT_1S$ die Wirkungsfähigkeit A einen Grenzwert darstellt, der in Wirklichkeit nie erreicht werden kann, weil es keine „vollkommen“ umkehrbaren Zustandsänderungen giebt, keine finitive Zustandsänderung existiert, die sich in endlicher Zeit konservativ, ohne Arbeitsverlust ausführen liesse, während in der Gleichung $A = JQ_1$ die Arbeit A die wirklich auf Kosten der Wärme Q gewonnene Arbeit darstellt, ohne Rücksicht

darauf, welche Zustandsänderungen für diese Umwandlung der Arbeit in Wärme nötig waren.

Wir dürfen also, wie schon früher bemerkt, die totale Wirkungsfähigkeit der Wärme nicht durch die Gleichung $A = JQ_1$ darstellen, sondern müssen dazu stets die Gleichung $A = JT_1S$ benutzen, in welcher zwar der numerische Wert der gewinnbaren Arbeit dasselbe ist, wie in der Gleichung $A = JQ_1$, in welcher aber die Arbeit A eine ganz andere physikalische Bedeutung hat, und speziell dadurch ausgezeichnet ist, dass sie nie in vollem Betrage gewonnen werden kann.

Dann ist die Wirkungsfähigkeit, d. h. die Arbeitsfähigkeit derselben Wärmemenge zwischen beliebigen Temperaturgrenzen T_x und T_y einfach durch das Produkt $JS(T_x - T_y)$ gegeben, also durch die Differenz der absoluten Wirkungsfähigkeiten derselben reduzierten Wärmemenge S bei der Anfangstemperatur T_x, weniger der ihrer absoluten Wirkungsfähigkeit bei der Temperatur T_y. Ein solches Mass der Wirkungsfähigkeit der Wärme befriedigt also alle an dasselbe zu stellenden Anforderungen, und es kommt dann nur noch darauf an, in welchen Einheiten wir Wärme und Arbeit messen wollen; bequemen wir uns zu einem einheitlichen Masse, benutzen also entweder Calorien oder Meterkilogramm sowohl für Wärme als für Arbeit, so fällt auch der Faktor J aus der Formel und die absolute Wirkungsfähigkeit der Wärme erscheint einfach als Produkt der reduzierten Wärmemenge mit der absoluten Temperatur.

Im Folgenden setzen wir stets ein solches einheitliches Mass voraus, so dass der Umrechnungsfaktor J von Calorien in Meterkilogramm nicht notwendig ist.

8. Beliebige Kreisprozesse.

Wir sind jetzt im stande, die Wirkungsfähigkeit einer jeden Wärmemenge von bekannter Temperatur durch Ermittelung der reduzierten Wärmemenge für jedes beliebige Temperaturgefälle anzugeben; wir kennen den Grenzwert der Arbeit, welcher beim Übergang der Wärme auf eine niedere Temperatur gewonnen, bei ihrer Überführung auf höhere Temperaturen aufgewendet werden muss.

Nun sind aber die in der Natur vorkommenden oder künstlich hervorgerufenen Zustandsänderungen selten Kreisprozesse, und noch seltener Carnotsche Kreisprozesse. Wirklich „vollkommen umkehrbare“ Zustandsänderungen kommen schon gar nicht vor, da sie ja nur abstrakte Grenzfälle wirklicher Zustandsänderungen sind, so dass mit den bisherigen Formeln nicht immer auszukommen ist. Wir müssen mathematische Ausdrücke für beliebige Vorgänge suchen, seien sie Kreisprozesse oder nicht, seien sie Grenzfälle oder thatsächliche Zustandsänderungen. Die Verallgemeinerungen sind nun auch nicht schwierig, und zwar wollen wir zuerst vom idealen Carnotschen Kreisprozess auf beliebige Kreisprozesse übergehen.

Wir wollen für die weiteren Betrachtungen festsetzen, dass wir die irgend einem Körper zugeführte Wärmemenge stets als positiv betrachten werden, während die einem Körper entzogene Wärme mit negativem Vorzeichen versehen wird. Diese Annahme ist bei der Behandlung dieses Gegenstandes einmal üblich und auch sehr zweckmässig; man braucht stets nur von zugeführten Wärmemengen zu sprechen, und kann sich also kürzer fassen.

Ebenso wollen wir gewonnene Arbeit stets als positiv in Rechnung setzen, während aufgewendete Arbeit stets mit negativem Vorzeichen gerechnet wird, und schliesslich verstehen wir unter positivem Wärmegefälle stets einen Übergang der Wärme von einer höheren auf tiefere Temperaturen. Wenn wir also für den Carnotschen Kreisprozess statt

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

die Gleichung

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

schreiben, so drücken wir damit auch schon aus, welche Wärmemenge dabei eintritt und welche austritt. Würden wir die Gleichung so umformen, dass wir folgende erhalten:

$$\frac{-Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0,$$

(was ja selbstredend erlaubt ist,) so sagt dies schon, dass wir den

Kreisprozess umgekehrt haben, und die Wärmemenge Q_2 bei der Temperatur T_2 in den Kreisprozess einführen und auf die Temperatur T_1 heben oder senken. Die reduzierte Wärmemenge S wird darnach auch negativ oder positiv, je nachdem wir sie aus der austretenden oder eintretenden Wärmemenge berechnen. Wir stellen uns also vor, dass der Körper, welcher den Kreisprozess durchmacht, an und für sich eine gewisse reduzierte Wärmemenge hat, und dass diese durch Aufnahme einer Wärmemenge, z. B. Q_1 bei der Temperatur T_1, vergrössert, durch Abgabe derselben (Aufnahme einer negativen Wärmemenge) verkleinert wird. War seine ursprüngliche reduzierte Wärmemenge z. B. S_0, so wird sie durch diese Vorgänge einmal $S_0 + S$, das andere Mal $S_0 - S$. Macht der Körper einen Carnotschen Kreisprozess durch, so wird seine reduzierte Wärme S_0 zuerst um S grösser und die Summe dann um S kleiner $(S_0 + S - S)$ oder umgekehrt, die reduzierte Wärme S_0 bleibt aber auf jeden Fall schliesslich ungeändert. Um den absoluten Wert der reduzierten Wärmemenge S_0 brauchen wir uns ebensowenig zu kümmern, wie etwa um den absoluten Energieinhalt eines Körpers, den wir ja auch nicht kennen, aber trotzdem zu vergrössern oder zu verkleinern vermögen. Die Gleichung für die bei einem Kreisprozess gewonnene Arbeit

$$L = S(T_1 - T_2)$$

geht in

$$L = ST_1 - ST_2$$

über, wenn die Wärme bei der Temperatur T_2 austritt (negatives S), dagegen in

$$L = ST_2 - ST_1,$$

wenn sie bei T_2 eintritt und bei T_1 austritt. Dann erhalten wir auch entsprechend für L einen positiven oder negativen Wert, je nachdem Arbeit gewonnen werden kann oder aufgeboten werden muss, je nachdem also die Wärme ihrem natürlichen Gefälle folgen kann oder ihm entgegenzugehen gezwungen wird.

Wir kommen damit zum Begriff einer negativen Wirkungsfähigkeit der Wärme, wenn die Wärme ihrem natürlichen Streben entgegen auf eine höhere Temperatur gehoben wird, und können diese Ausdrucksweise schon deshalb willkommen heissen, weil sie

ganz unseren Erfahrungen über die Bewegung der Wärme entspricht und ihnen einen sehr einfachen Ausdruck verleiht. So wie eine Geldauslage als negative Vermögenszunahme gilt, ist auch der Übergang der Wärme auf einen wärmeren Körper ein Vorgang, der für uns, die wir ihn veranlasst haben, kein Gewinn an Wirkungsfähigkeit sein kann.

Nun wissen wir von früher her, dass bei Zustandsänderungen die Wirkungsfähigkeit der gegebenen Energieformen zusammen nie zunehmen, sondern nur gleichbleiben oder abnehmen kann, und dass bei allen finitiven Zustandsänderungen das letztere der Fall ist. Wir wollen also zuerst nachsehen, wie bei wirklichen finitiven Zustandsänderungen dieser Verlust an Wirkungsfähigkeit zu stande kommt.

Die Antwort ist leicht und wurde eigentlich schon früher gegegeben, als der Carnotsche Kreisprozess geschildert wurde; doch wollen wir sie jetzt mathematisch formulieren. Die bei der Berechnung der Wirkungsfähigkeit gemachten Annahmen lassen sich nicht realisieren, die Wärme geht freiwillig nur von wärmeren auf kältere Körper über, und bietet sie dabei Arbeit, so leistet sie weniger davon, als im Grenzfall gewinnbar wäre; heben wir Wärme durch einen Kreisprozess auf Körper höherer Temperatur, so müssen wir mehr Arbeit aufwenden, als wir selbst im Grenzfall durch den umgehrten Vorgang gewinnen könnten. Überdies verlieren wir leicht Arbeit durch Reibung und dergleichen.

Die bei einem wirklichen Carnotschen Kreisprozess eintretenden Wärmemengen stammen also von Körpern mit höheren Temperaturen, als die entsprechende Temperatur des Überträgers; die wirklich abgegebenen gehen auf kältere Körper über, die in Arbeit umgewandelte Wärme ist stets zu klein, die abgegebene stets zu gross.

In einem Kreispross $\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$, wobei z. B. $T_1 > T_2$, ist also bei einer wirklichen Ausführung an Stelle von T_1 immer eine höhere Temperatur $T_1 + \Delta T$, an Stelle der Temperatur T_2 eine niedere $T_2 - \Delta T_2$ zu setzen. Ebenso kommt statt der Wärmemenge Q_1 meist eine kleinere $Q_1 - \Delta Q_1$, an Stelle der austretenden Q_2 eine grössere $Q_2 + \Delta Q_2$ zum Vorschein. Alle diese Um-

stände haben zur Folge, dass $\frac{Q_1}{T_1}$ zu klein, $\frac{Q_2}{T_2}$ zu gross ausfällt, so dass in Wirklichkeit

$$\frac{Q_1 - \Delta Q_1}{T_1 + \Delta T_1} - \frac{Q_2 + \Delta Q_2}{T_2 - \Delta T_2} < 0.$$

Durch einen wirklichen Carnotschen Kreisprozess wird also die Summe der in der Natur vorhandenen reduzierten Wärmemengen grösser, während sie durch einen idealen, „vollkommen umkehrbaren" ungeändert bleiben würde.

Wir wollen nun zur Betrachtung „vollkommen umkehrbarer" Kreisprozesse übergehen, bei welchen in beliebiger Reihenfolge und bei beliebigen Temperaturen Wärme aufgenommen und abgegeben wird, indessen selbstverständlich in der Weise, dass der dem Kreisprozess unterworfene Körper wirklich genau in seinen Anfangszustand zurückkehrt. Später wollen wir dann wieder die Bedingung der „vollkommenen Umkehrbarkeit" fallen lassen und von dem idealen Grenzfalle auf reale Verhältnisse zurückgehen.

Da wir bei einem umkehrbaren Kreisprozess auf die Wirkungsfähigkeit innerer Energie überhaupt keine Rücksicht zu nehmen haben, so bleibt uns zur Berechnung der verfügbaren und der gewonnenen Wirkungsfähigkeit nur noch die Wärme und die äussere Arbeit. Es muss also die algebraische Summe aller Wirkungsfähigkeiten der ein- und austretenden Wärmemengen gleich der gewonnenen Arbeit, d. h. es muss

$$L = T_1 S_1 + T_2 S_2 + \ldots$$

u. s. w. sein, wofür man auch schreiben kann:

$$L = \Sigma TS.$$

Die Arbeit L wird aber bloss auf Kosten der zu kälteren Körpern übergehenden Wärme gewonnen, d. h. jede aufgenommene Wärmemenge muss im Verlauf des Prozesses bei irgend einer niederen Temperatur austreten, jeder austretenden Wärmemenge muss eine, bei höherer Temperatur aufgenommene entsprechen. Es muss also in der Summe ΣTS für jeden Wert, z. B. $T_1 S_1$, ein zweiter $T_n S_1$ vorkommen, denn jede bei der Temperatur T_1 aufgenommene Wärmemenge $T_1 S_1$ wird auf irgend eine Temperatur T_n übertragen und geht dabei in den Wert $T_n S_1$ über. Andernfalls wären

die angenommenen Zustandsänderungen kein vollständiger Kreisprozess und die gewonnene Arbeit L käme zum Teil wenigstens auf Rechnung der, durch bleibende Änderung des Zustandes geänderten Wirkungsfähigkeit der inneren Energie.

Daraus folgt nun, dass die algebraische Summe der reduzierten Wärmemengen Null sein muss, indem jede reduzierte Wärmemenge S einmal positiv (zugeführt), das andere Mal negativ (abgeführt) vorkommen muss:

$$\Sigma S = 0,$$

und diese einfache Gleichung ist der fruchtbarste Satz der ganzen Wärmetheorie. Auf Grund dieser unscheinbaren Gleichung lässt sich eine grosse Zahl der wichtigsten Resultate gewinnen.

Da nach der Definition

$$\frac{Q}{T} = S$$

ist, kann man obige Gleichung auch durch folgende ersetzen:

$$\sum \frac{Q}{T} = 0.$$

Sofern nun bei einem Kreisprozess die Temperatur variabel ist, so herrscht eine bestimmte Temperatur T manchmal nur so lange, bis eine unendlich kleine Wärmemenge dQ aufgenommen oder abgegeben wird. In solchen Fällen tritt in bekannter Weise an Stelle der einfachen Summierung die Integration, und man erhält den Ausdruck:

$$\int dS = 0$$

oder

$$\int \frac{dQ}{T} = 0.$$

In unserer Gleichung kommen nur Grenzwerte der Wärmemengen und Temperaturen vor; die in realen Fällen auftretenden Wärmemengen, z. B. q, gehorchen alle der algebraischen Beziehung $q \lesseqgtr Q$, d. h. die aufgenommenen Wärmemengen sind meist kleiner als ihr Grenzwert, oder ihm höchstens gleich, die abgegebenen (negativen) folgen algebraisch derselben Beziehung, denn sie sind ihrem Zahlenwerte nach mindestens so gross als der Grenzwert, meist aber grösser. Bezeichnen wir hingegen in

realen Ausführungen eines Kreisprozesses die Temperaturen der äusseren Körper, von welchen die Wärme stammt, mit ϑ, so ist ϑ stets grösser als sein Grenzwert T, während bei abgegebenen Wärmemengen das umgekehrte zutrifft. Setzen wir also an Stelle der Grenzwerte in der Gleichung $\int \frac{dQ}{T} = 0$ die in einem gegebenen Falle vorkommenden realen Werte, so werden alle positiven $\frac{dQ}{T}$ ersetzt durch die kleineren Quotienten $\frac{dq}{\vartheta} < \frac{dQ}{T}$, während an Stelle der negativen $\frac{dQ}{T}$ numerisch zu grosse $\frac{dq}{\vartheta}$, also algebraisch ebenfalls zu kleine kommen; daher ist

$$\int \frac{dq}{\vartheta} < 0.$$

Es ist dies eine einfache Folge des Verlustes an Wirkungsfähigkeit.

Nun ist begreiflicherweise mit Ungleichungen nicht viel auszurichten, und wo immer man daher von den Gesetzen der Wirkungsfähigkeit Anwendungen machen will, muss man die zu studierenden Zustandsänderungen trachten in vollkommen umkehrbarer Form zu erhalten. Man muss sie sich in solcher Weise ausgeführt denken, dass man von den thatsächlich aufgenommenen und abgegebenen Wärmemengen und den zugehörigen Temperaturen auf die Grenzwerte übergehen kann; man muss kontinuierlich zusammenhängende Reihen von Gleichgewichtszuständen aufsuchen, und dann so rechnen, als könnte man von einem Gleichgewichtszustand zum anderen ohne Störung des Gleichgewichts übergehen.

Der Allgemeinheit willen berücksichtigt man aber im mathematischen Ausdruck des zweiten Hauptsatzes meist sowohl „vollkommen umkehrbare“ als auch reale Zustandsänderungen, und drückt ihn daher durch folgende Beziehung aus:

$$\int \frac{dQ}{T} \leqq 0,$$

wobei dann dQ nicht mehr immer den Grenzwert der auftretenden Wärmemengen bedeutet, sondern auch die wirklichen Wärmemengen darstellt, welche wir vorhin mit dq bezeichnet haben. Ähnliches gilt von T. Die Ungleichung könnte nur in

solchen Fällen zur Anwendung kommen, wo man sich die Aufgabe stellen würde, die Geschwindigkeit einer Zustandsänderung zu studieren. Indessen ist auf diesem Gebiete noch kaum ein nennenswerter Fortschritt geschehen und darf daher noch auf manche schöne Entdeckung gehofft werden.

9. Beliebige Zustandsänderungen. Entropie.

Indem wir uns bisher mit lauter geschlossenen Kreisprozessen befasst haben, ist es uns gelungen, uns der Rücksicht auf die innere Energie zu entledigen. Indessen kommen in der Natur Kreisprozesse doch nur selten vor, und wir müssen daher bemüht sein, Sätze zu finden, die auf Zustandsänderungen anwendbar sind, auch wenn keine Rückkehr in den Anfangszustand erfolgt.

Es ist nun klar, dass wir uns jede beliebige Zustandsänderung durch eine entgegengesetzte zu einem Kreisprozess ergänzen können, und es kommt also nur darauf an, Beziehungen zwischen der ursprünglichen und einer ihr entgegengesetzten Zustandsänderung aufzufinden. Haben wir beispielsweise einen Kreisprozess (Fig. 6), der durch die Kurve ABC dargestellt ist, und welcher bei A beginnt, so brauchen wir uns bloss zu denken, dass er nur bis zu einem gewissen Punkte, z. B. D, fortgesetzt wird, um eine solche Zustandsänderung zu erhalten, die kein Kreisprozess ist.

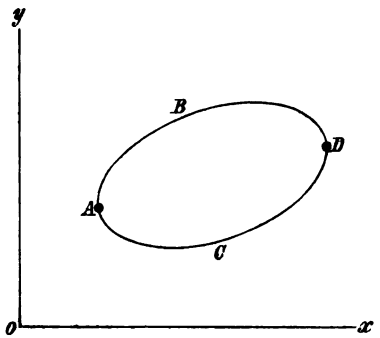

Fig. 6.

Für den ganzen Kreisprozess ist, wenn er „vollkommen umkehrbar“ gedacht wird,

$$\Sigma S = 0$$

oder

$$\int dS = 0,$$

wofür auch

$$\sum \frac{Q}{T} = 0$$

oder

$$\int \frac{dQ}{T} = 0$$

gesetzt werden kann.

Wäre nun beispielsweise für die Zustandsänderung von A nach D über B

$$\int_A^D dS = \int_A^D \frac{dQ}{T} = E,$$

so muss für die entgegengesetzte Zustandsänderung von D nach A über C

$$\int_D^A dS = \int_D^A \frac{dQ}{T} = -E$$

sein, weil ja die Summe Null sein muss.

Die Zustandsänderung DA über C ist aber vollkommen umkehrbar gedacht, und daher würde eine Umkehrung derselben von A nach D über C genau dieselben Grenzwerte der Wärmemengen und Temperaturen geben, nur erhielten alle Wärmemengen das entgegengesetzte Vorzeichen.

Daher gilt für die Zustandsänderung AD über C

$$\int_A^D dS = \int_A^D \frac{dQ}{T} = E$$

gerade so, als ob sie über B stattfinden würde. Man darf daher behaupten, dass der Grenzwert

$$\int_A^D \frac{dQ}{T} = E$$

immer genau derselbe bleibt, auf welchem Wege immer der Übergang bewerkstelligt sein mag, dass also seine Grösse nur vom Anfangszustand A und Endzustand D abhängt. Diese Grösse E hat nun ebenfalls eine ganz anschauliche Bedeutung. Denken wir uns, dass wir den Körper aus dem Anfangszustand A ohne Zufuhr oder Ableitung von Wärme, also adiabatisch auf die Normaltemperatur Eins herabführen, und ihn bei dieser Temperatur durch Zufuhr oder Ableitung von Wärme soweit verändern, dass er dann

durch eine adiabatische Zustandsänderung in den Endzustand D kommt, so ist der Grenzwert der dazu erforderlichen Wärmemengen $\int_A^D dS = E$. Die Grösse ist also einfach die reduzierte Wärmemenge für die Zustandsänderung AD.

Auf Grund etwas anderer Betrachtungen erhielt diese Grösse von Clausius die Bezeichnung „Entropie", und da dieser Ausdruck in der wissenschaftlichen Litteratur vielfache Anwendung findet, so können wir ihn ebenfalls acceptieren. Von diesem Begriff gilt also genau dasselbe, was wir früher vom Clausiusschen „Verwandlungswert" sagen konnten: er ist kein mathematisches Gespenst, sondern bedeutet eine Wärmemenge, die bei der Temperatur ein Grad erforderlich wäre, um eine Zustandsänderung zu bewirken, wenn der Übergang aus dem Anfangszustand auf diese Normaltemperatur sowie die Rückkehr von der Normaltemperatur auf die thatsächlich gegebene Endtemperatur (und den Endzustand überhaupt) adiabatisch, ohne Wärmezufuhr oder Ableitung stattfindet.

Über die Entropie lässt sich nun auch noch ein weiterer Satz aussprechen, wenn wir von idealen Zustandsänderungen auf wirkliche übergehen. Es wird auch, wie vorhin, die Temperatur ϑ der Umgebung immer von der Grenztemperatur T verschieden sein, welche dem Versuchskörper zukommt, und die in den Körper eintretenden Wärmemengen weichen von den Grenzwerten derselben ebenfalls derart ab, dass immer

$$\frac{q}{\vartheta} < \frac{Q}{T}$$

oder

$$\frac{dq}{\vartheta} < \frac{dQ}{T}$$

sein wird. Nun können wir auch die Entropieänderung jener Körper in Betracht ziehen, welche unserer Zustandsänderung die erforderliche Wärme zuführen resp. entziehen; diese Körper geben thatsächlich die Wärmemengen dq bei der Temperatur ϑ ab, und somit ist die Summe $\sum \frac{q}{\vartheta}$ oder $\int \frac{dq}{\vartheta}$ der genaue Ausdruck ihrer durch Wärmeabgabe bedingten Entropieänderung; man muss

nur noch bedenken, dass jede Wärmeaufnahme mit dem positiven, jede Wärmeabgabe mit dem negativen Vorzeichen zu versehen ist, und dass also eine Wärmemenge q, welche von der Umgebung unseres Versuchskörpers an letzteren abgegeben wird, für diesen positiv, für die Umgebung aber negativ zu rechnen ist. Die Entropieänderung des Versuchskörpers ist also

$$E = \int \frac{dQ}{T},$$

dagegen die Entropieänderung seiner Umgebung

$$E_u = -\int \frac{dq}{\vartheta}.$$

Da nun

$$\int \frac{dQ}{T} > \int \frac{dq}{\vartheta},$$

so ist

$$\int \frac{dQ}{T} - \int \frac{dq}{\vartheta} > 0.$$

oder

$$E + E_u > 0.$$

Die algebraische Summe der Entropieänderungen ist bei allen realen, finitiven Zustandsänderungen grösser als Null, die Entropie aller an einer solchen Zustandsänderung beteiligten Körper als Ganzes betrachtet wächst. Die Entropie eines einzelnen Körpers kann also wohl beliebig vergrössert oder verkleinert werden; wird sie aber verkleinert, so muss die Entropie anderer Körper gleichzeitig um so viel zunehmen, dass im Ganzen doch eine Zunahme der Entropie stattfindet.

Wenn andererseits die Entropie eines Körpers vergrössert wird, so kann im Zusammenhange damit höchstens nur eine derart beschränkte Entropieverminderung anderer Körper stattfinden, dass die algebraische Summe noch grösser bleibt als Null. Denken wir uns eine „vollkommen umkehrbare" Zustandsänderung, so wird $E = -E_u$, d. h. die Entropieänderung des Ganzen ist Null. Bei einem „vollkommen umkehrbaren" Kreisprozess würde also nicht nur der Versuchskörper in seinen Anfangszustand zurückkehren, sondern es gilt entweder dasselbe von seiner Umgebung, oder die

Umgebung desselben würde ebenfalls nur eine ideale, „vollkommen umkehrbare“ Zustandsänderung erleiden.

In diesen Formen wird der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie gewöhnlich vorgetragen; es ist nun zu zeigen, dass seine physikalische Bedeutung genau dieselbe ist, wie die des Satzes von der Abnahme der Wirkungsfähigkeit der Energieformen, und dieser Nachweis ist in der That nicht schwierig. Wir haben die Wirkungsfähigkeit der Energie durch die mechanische Arbeit messen gelernt, welche im Maximum auf ihre Kosten gewonnen werden könnte. Wenn nun diese Wirkungsfähigkeit in einem realen Falle nicht ganz zur Geltung kommt, so heisst dies doch nur, dass entweder zu viel Arbeit aufgewendet und daher zuviel Wärme erhalten worden ist, oder dass nicht soviel Wärme in Arbeit verwandelt wurde als möglich, dass also entweder mehr Wärme ausgetreten als absolut nötig wäre, oder dass die austretende Wärme bei niederer Temperatur zum Vorschein kam, als im günstigsten Falle denkbar wäre. Im Satz von der Wirkungsfähigkeit betrachten wir also wesentlich die in Arbeit übergehende Wärme, im Entropiesatz die übrigbleibende, und es ist daher natürlich, dass wir im ersten Falle eine Abnahme der Wirkungsfähigkeit, im zweiten eine Zunahme der reduzierten Wärme, der Entropie finden müssen. Wir konstatieren eben eine relative Zunahme der von einem Körper auf einen anderen übertretenden Wärmemengen und eine Abnahme ihrer Temperaturen, und beides erhöht die Summe aller vorhandenen reduzierten Wärmemengen, resp. erniedrigt die Summe aller vorhandenen Wirkungsfähigkeiten. Während aber die Wirkungsfähigkeit der Energie ein Begriff ist, der sich besonders zur logischen Verwertung eignet, ist die reduzierte Wärmemenge, die Entropie, ein Begriff, der vermöge der Einfachheit seines mathematischen Ausdrucks besonders für den mathematischen Kalkül geeignet ist. Eine prinzipielle Verschiedenheit der auf beide gebauten Sätze besteht nicht, sie sind bloss verschiedene Ausdrücke derselben Thatsache. Die Thatsache, dass bei finitiven Zustandsänderungen die Wirkungsfähigkeit der Energie abnimmt, kann also auch in der Form ausgesprochen werden, dass die Summe der Entropien (der reduzierten Wärmemengen) aller beteiligten Körper zunimmt. Die Engländer bezeichnen sie mit dem Ausdruck, dass die Ener-

gie zerstreut wird, und es war wohl Thomson, welcher, der erste, daraus den Schluss zog, dass das Weltall einem endlichen Gleichgewichtszustand entgegengeht, einem Zustand, wo alle mechanische Energie in Wärme verwandelt und die Temperatur aller Körper dieselbe sein wird. Dieser dem Weltall drohende Wärmetod ist nicht abzuweisen; wenn es keine Zustandsänderung giebt, bei welcher die Wirkungsfähigkeit der Energie zunimmt, aber viele, bei welcher sie abnimmt, ja vielleicht keine giebt, bei welcher sie nicht abnehmen würde, so muss sie notwendig einmal zu Ende gehen. Es frägt sich nur, ob dies in endlicher oder unendlich langer Zeit geschehen muss. Clausius sprach die beiden Sätze der mechanischen Wärmetheorie in folgender Art aus:

1) Die Energie des Weltalls ist konstant.
2) Die Entropie des Weltalls strebt einem Maximum zu.

Der erste Satz ist eine Induktion aus einzelnen Thatsachen, gilt aber zugleich mit als ein Postulat der Vernunft. Der zweite ist ebenso eine Induktion aus den einzelnen Thatsachen, und ist wirklich ein Postulat der Vernunft, ist die notwendige Folge des Kausalgesetzes, wie im ersten Teile bewiesen wurde. Und doch sträubt man sich gegen die Ausdehnung des zweiten auf das Weltall, während beim ersten kein Mensch solche Bedenken geäussert hat. Zum Teil ist wohl die Clausiussche Fassung daran schuld; ein „Streben“ kann auch ohne Wirkung bleiben, während nach meiner Auffassung die Abnahme der Wirkungsfähigkeit die notwendige Folge jeder bleibenden (finitiven) Zustandsänderung ist. Es wurde früher bewiesen, dass ohne Abnahme der Wirkungsfähigkeit der beteiligten Energie keine bleibende Zustandsänderung denkbar ist, und dass andererseits die Umkehrung einer finitiven Zustandsänderung ohne Aufwand äusserer Energie dem Kausalgesetze widersprechen würde. Ich bin daher überzeugt, dass der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie auf das ganze Weltall anwendbar sein muss, und dass er sowohl für jede einzelne, als auch für die Gesamtheit aller Naturerscheinungen gültig ist. Nur muss man noch erwägen, dass je kleiner die disponible Wirkungsfähigkeit ist, desto langsamer die Zustands-

änderungen verlaufen, welche durch ihre Abnahme bedingt werden, und dass sich also das Weltall wie jede einzelne Erscheinung dem Endzustand **asymptotisch**, mit immer kleinerer Geschwindigkeit, nähert, und dass daher der Eintritt absoluten Gleichgewichtes unendliche Zeitabschnitte erfordert. Zwei ungleich warme Körper werden durch Berührung schon in ziemlich kurzer Zeit praktisch gleich warm, aber wirkliches Temperaturgleichgewicht könnte erst in ewigen Zeiten eintreten.

Damit entfällt auch der gewöhnliche Einwand, dass, wenn überhaupt ein Endzustand des Weltalls notwendig eintreten sollte, er schon vorhanden sein müsste, weil die Welt bereits unendlich lange besteht. Übrigens ist dieser Schluss auch in sich selbst so haltlos, dass man kaum glauben sollte, dass er allen Ernstes aufgetischt wird.

Wenn Clausius der Natur ein Streben zuschreibt, ihre Entropie zu vergrössern, so bedarf es auf dem bisher üblichen Wege, diesen Satz zu beweisen, einer ganzen Reihe delikater und nicht immer ganz überzeugender Schlüsse. Überdies betrachtete Clausius vollkommen umkehrbare Zustandsänderungen als wirklich ausführbar, woraus hervorzugehen schien, als wäre dieses Streben an eine Laune der Natur gebunden, und als könnte die Natur ihren gegenwärtigen Lauf im wesentlichen beibehalten, ohne ihre Entropie zu vergrössern. Hieraus entsprang dann das Bemühen, dieses rätselhafte Streben der Natur überhaupt abzuleugnen, oder doch wenigstens in manchen Fällen als besiegbar darzustellen. Schlägt man aber den hier gezeigten Weg ein, dann erkennt man, dass dieses Wachsen der Entropie nicht einem willkürlichen Streben, sondern der eisernen Notwendigkeit entspringt, dass es nicht die Folge einer Willkür, sondern die logische Folge jeder bleibenden Zustandsänderung ist.

Clausius brauchte die Annahme der Möglichkeit vollkommen umkehrbarer Zustandsänderungen, um die Unabhängigkeit der gewinnbaren Arbeit vom Träger des Kreisprozesses darzuthun. Dabei nahm er im Vorhinein an, dass es keinen Unterschied macht, von welchem Körper die Wärme stammt und auf welchen sie übergeht. Unter dieser Annahme folgt aber derselbe Schluss schon aus dem Kausalgesetz, wenn man sich zur Ansicht

bequemt, dass die Wirkungsfähigkeit der Energie von der Energie selbst wohl zu unterscheiden ist.[1])

10. Die Wirkungsfähigkeit innerer Energie.

Wenn wir den Zustand eines Körpers bleibend verändern, so ändern wir damit gewöhnlich auch die Menge und Wirkungsfähigkeit seiner inneren Energie, und es ist daher zum Abschluss unserer Betrachtungen auch noch das nähere Studium dieses Punktes erforderlich.

Am einfachsten liegen die Verhältnisse bei adiabatischen Zustandsänderungen, da bei solchen eben Wärme weder aufgenommen noch abgegeben wird, und daher ihre Wirkungsfähigkeit ausser Acht kommt und nur noch die innere Energie neben der äusseren in Betracht zu ziehen ist; in solchen Fällen ist es evident, dass der Grenzwert gewinnbarer oder aufzubietender Arbeit gleich ist der Änderung der Wirkungsfähigkeit der inneren Energie. Schwieriger ist schon die Frage nach der Wirkungsfähigkeit der inneren Energie, wenn die Zustandsänderung mit gleichzeitiger Wärmeübertragung auf andere Temperaturen verknüpft ist. Allerdings ist dann nur die auf Kosten des Wärmeüberganges gewinnbare Arbeit von der im ganzen gewinnbaren abzuziehen, doch sind auf diesem Wege nur in speziellen Fällen brauchbare Resultate zu gewinnen.

Um über innere Energie allgemeinere und einfachere Sätze zu erhalten, thut man daher am besten, sich auf ganz einfache Zustandsänderungen zu beschränken und dabei jede Übertragung der Wärme auf andere Temperaturen auszuschliessen. Man beschränke sich also auf isothermische Zustandsänderungen, und suche Ausdrücke für die dabei gewinnbare Arbeit und Wärme.

Diesen Weg hat v. Helmholtz für chemische Prozesse eingeschlagen. Chemische Prozesse verlaufen meist unter Verminderung

---

[1]) Wer tiefer auf den Gegenstand eingehen will, wird gewiss auch Gelegenheit genug finden, um die bisher üblichen Ansichten, speziell auch die Clausiusschen Darlegungen, kennen zu lernen, und ich glaube daher, auf eine Wiedergabe derselben verzichten zu müssen. Eine geschichtliche Darstellung aller über diesen Gegenstand bestehenden oder bestandenen Ansichten fällt weit ausserhalb des Rahmens meiner Arbeit.

der inneren Energie, also unter Freiwerden von Wärme oder Arbeit resp. beider. Allein es ist noch gar nicht lange her, wo man nur sehr unklare Vorstellungen über die Wirkungsfähigkeit der chemischen Energie hatte. Meist hielt man sie für mechanische Energie, indem man sie ganz in mechanische Arbeit verwandelbar glaubte. Man berechnete beispielsweise die in einer galvanischen Kette verfügbare potentielle Energie einfach aus der Wärmetönung der gegebenen Reaktionen, nahm also an, dass die ganze chemische Energie glatt in äussere Arbeit verwandelt werden kann.

Auf genau demselben Gedanken beruht das in der Thermochemie seinerzeit von Thomsen und Berthelot aufgestellte und von letzterem heute noch verfochtene „Prinzip der maximalen Arbeit", wonach unter mehreren gleichzeitig möglichen chemischen Reactionen freiwillig stets jene erfolgen soll, welche die grösste Wärmeentwicklung liefert. In dieser Behauptung liegt neben der Annahme, dass chemische Energie ganz in Arbeit verwandelbar ist, auch die richtige Idee, dass diejenige Reaktion die wahrscheinlichste ist, bei welcher die grösste Menge mechanischer Arbeit in Wärme übergeführt, also entwertet werden kann.

Die Aufstellung dieses Satzes hat auch noch in anderer Beziehung ein besonderes Interesse, denn sie zeigt deutlich, dass der Satz von der Erhaltung der Energie an und für sich keinen Anhaltspunkt giebt, um über die Möglichkeit oder Unmöglichkeit einer Naturerscheinung abzusprechen. Jede Naturerscheinung, mag sie nach vor- oder rückwärts stattfindend gedacht werden, muss diesem Gesetze folgen, und daher ist auch keine dieser Richtungen der Reaktion wahrscheinlicher als die andere, sofern man eben nur von der Erhaltung der Energie ausgeht. Um also über diese Richtung Auskunft zu erhalten, musste eine Ergänzung des Energiesatzes gesucht werden. Ein Teil dieser Ideen Thomsens und Berthelots war auch ganz glücklich und zutreffend, nämlich die Idee, es erfolge die Reaktion mit möglichster Umwandlung von Arbeit in Wärme; allein die weitere Annahme, dass alle chemische Energie gleichwertig ist mit mechanischer Arbeit, war nicht glücklich getroffen, und führte daher zu falschen Folgerungen. In der That kann Berthelot sein Prinzip der maximalen Arbeit nur dadurch (und auch da nur scheinbar) retten, indem er bei allen,

seinem „Prinzip“ nicht entsprechenden Reaktionen das Stattfinden von Dissociationen nachweist. Damit entzieht er aber seinem Prinzip den Boden, denn er giebt damit zu, dass es immerhin Reaktionen giebt, die unter Absorption von Wärme, also gegen sein „Prinzip“, stattfinden.

Wenn eine chemische Reaktion durch äussere Arbeit, Licht oder Elektrizität beeinflusst wird, so scheint dies nach Berthelots „Prinzip“ begreiflich, weil dann die Reaktion nicht freiwillig, sondern unter einem äusseren Zwang vor sich geht. Sind aber Reaktionen unter Aufnahme von Wärme möglich, dann ist das „Prinzip“ wertlos, weil es keine Anhaltspunkte darüber giebt, unter welchen Verhältnissen die Wärme selbst der chemischen Affinität als äusserer Zwang entgegentreten kann.

Versetzt man eine Lösung von neutralem schwefelsauren Kali mit der äquivalenten Menge verdünnter Schwefelsäure, so wird Wärme gebunden, jedoch in um so geringeren Mengen, je verdünnter beide Lösungen sind. Es wird also unter Wärmebindung saures schwefelsaures Kali gebildet, aber es bleibt sowohl vom neutralen Salz als von der Säure ein um so grösserer Teil unverbunden in Lösung, je verdünnter dieselbe.

Ähnlicher Reaktionen giebt es eine grosse Anzahl.

Findet nun eine derartige Reaktion statt, so geht dabei die aufgenommene Wärme selbstredend in minderwertige Energieformen über, da doch solche Reaktionen stets finitiv sind. In unserem Beispiel wird überdies kaum eine erwähnenswerte äussere Arbeit geleistet, indem die Reaktion nur von höchst minimalen Volumänderungen begleitet wird, so dass man ruhig sagen darf, die absorbierte Wärme gehe ganz in chemische Energie über. Dabei findet aber doch noch ein Verlust an mechanischer Arbeit statt, sonst wäre ja diese Reaktion nicht bleibend, so dass man schliessen muss, die auf Kosten der absorbierten Wärme erfolgte Änderung der inneren Energie des neutralen schwefelsauren Kalis und der Schwefelsäure sei eine derartige, dass beim umgekehrten Vorgang, wenn er selbstthätig erfolgen könnte, nicht einmal die ursprüngliche Wärmemenge mit ihrer ursprünglichen Wirkungsfähigkeit (also Menge und Temperatur) wiedergewonnen werden könnte, weshalb eben diese Umkehrung selbstthätig unmöglich ist.

Die aus der Wärme entstandene innere (chemische) Energie des gebildeten Salzes ist nicht einmal mit der zugeführten Wärme gleich wirkungsfähig, geschweige denn gleich wirkungsfähig mit mechanischer Arbeit.

Ähnliche Betrachtungen gelten von jeder Reaktion mit Wärmeaufnahme.

Findet nun umgekehrt eine Reaktion unter Entwicklung von Wärme statt, und könnte diese Wärme glatt in Arbeit verwandelt werden, dann dürfte offenbar die umgekehrte Reaktion nie auf Kosten blosser Wärme erfolgen, sondern es wäre mindestens die gleiche Menge mechanischer Arbeit dazu erforderlich.

Die Thatsache, dass viele chemische Reaktionen unter Wärmeaufnahme stattfinden können, beweist also schon, dass chemische Energie und analog auch die Energie der Kohäsion (bei Änderungen des Aggregatzustandes) nicht immer mit mechanischer Energie gleichwertig ist, sondern bezüglich ihrer Wirkungsfähigkeit meist einer Wärmemenge gleichzusetzen oder doch mit ihr in Verbindung zu bringen ist. Andererseits ist es bekannt, dass chemische Energie oft thatsächlich in mechanische übergeht, woraus hervorgeht, dass innere Energie eine eigentümliche Mischform von mechanischer und thermischer Energie zu sein pflegt. Wir haben dieses Resultat schon im ersten Abschnitt entwickelt. Die Wirkungsfähigkeit innerer Energie, speziell auch der chemischen Energie, kann, mit anderen Worten, meist nicht durch mechanische Arbeit allein oder Wärme allein ausgedrückt werden, sondern sie ist in der Regel gleich der Wirkungsfähigkeit einer gewissen Wärmemenge von bestimmter Temperatur mehr der Wirkungsfähigkeit einer bestimmten äusseren Arbeit. Wir haben die Wirkungsfähigkeit der Energie allgemein durch mechanische Energie messen gelernt und haben speziell bezüglich der Wärme gesehen, dass ihre Wirkungsfähigkeit durch das Produkt aus der absoluten Temperatur mit der reduzierten Wärmemenge gegeben ist. Bezeichnen wir daher mit U die ganze gewinnbare chemische Energie, mit L die gewinnbare Arbeit und mit TS die Wirkungsfähigkeit der gebildeten Wärme, so ist allgemein

$$U = L + TS.$$

Wenn also durch eine chemische Reaktion die in Calorien ge-

messene Energie U frei wird, so muss ein Teil TS derselben als Wärme auftreten, während höchstens der Rest $L = U - TS$ als mechanische Arbeit gewonnen werden könnte, vorausgesetzt, dass alle diese Grössen positives Vorzeichen haben. Würde man die Temperatur der ursprünglichen Körper, sowie der Reaktionsprodukte adiabatisch (also ohne Wärmezufuhr oder Wärmeableitung) ändern, um nämlich nicht auf die Wirkungsfähigkeit neuer Wärmemengen Rücksicht nehmen zu müssen, so könnte eine Temperatur T_0 gefunden werden, bei welcher L gleich Null wird. Da bei den adiabatischen Zustandsänderungen selbstredend S (die reduzierte Wärmemenge) gleich bleibt, so könnte die mindestens als Wärme auftretende Energie TS so lange gesteigert werden, bis

$$U_0 = T_0 S$$

wird, wobei U_0 die unter den angenommenen Verhältnissen freiwerdende Gesamtenergie ist.

Diese Temperatur wäre die Dissociationstemperatur, denn durch geringes Temperaturgefälle könnte man die Wärme dahin bringen, dass sie den Reaktionsprodukten zuströmt und sie zerlegt, während ein entgegengesetztes Temperaturgefälle die Verbindung ermöglichen würde.

Um aus der ursprünglich gegebenen chemischen Energie U die Energie U_0 bei der Temperatur T_0 zu finden, müsste allerdings das Verhalten der gegebenen Körper sowie ihrer Reaktionsprodukte bei adiabatischen Zustandsänderungen gut bekannt sein, und auch dann wäre die Rechnung nur unter Anwendung höherer Mathematik ausführbar. Man kann indessen einen Überblick über diesen Gegenstand auch dadurch gewinnen, dass man annimmt, die spezifische Wärme dieser Körper sei nur von ihren Bestandteilen, nicht aber von deren jeweiliger chemischer Verbindungsform abhängig. Diese Annahme ist bekanntlich nach dem Neumannschen Gesetze ziemlich zutreffend, und andererseits ist die Reaktionsenergie meist weitaus grösser, als der etwaige Unterschied der spezifischen Molekularwärmen vor und nach der Reaktion; man darf also in erster Annäherung annehmen, dass mehrere Körper beim Erwärmen dieselben Wärmemengen und bei denselben Temperaturen aufnehmen, welche sie nach einer even-

tuellen chemischen Veränderung beim Abkühlen wieder abgeben. Dann kann man sich einen Kreisprozess auch in der Weise denken, dass der Übergang von einer Temperatur auf die andere durch Wärmezu- oder -ableitung stattfindet, und kann doch die Wirkungsfähigkeit der betreffenden Wärmemengen ausser Acht lassen, weil ja nach Annahme keine nennenswerte Übertragung der Wärme auf andere Temperaturen stattfindet. Dann bleibt auch die Reaktionsenergie U annähernd konstant, und man kann (natürlich auch wieder nur annähernd) die Dissociationstemperatur berechnen, indem man in der Gleichung

$$U = L + TS$$

die gewinnbare Arbeit L gleich Null setzt, und daraus bei bekanntem S die Temperatur T berechnet. Umgekehrt könnte aus der bekannten Dissociationstemperatur auch beiläufig die Wärmemenge TS berechnet werden, die bei einer willkürlichen Temperatur T frei werden muss, ohne in Arbeit verwandelbar zu sein. Haben auch solche Rechnungen keine grosse numerische Zuverlässigkeit, so sind sie doch recht lehrreich. Man sieht deutlich, dass mit steigender Temperatur die gewinnbare Arbeit kleiner und kleiner wird, um bei der Dissociationstemperatur Null und bei noch höheren Temperaturen gar negativ zu werden. Um also dann die Reaktion über der Dissociationstemperatur zu ermöglichen, müsste sogar äussere Arbeit aufgewendet und in Wärme verwandelt werden. Umgekehrt erfordert z. B. die Zerlegung des Wasserdampfes bei der Dissociationstemperatur nur Wärme aber keine äussere Arbeit, über der Dissociationstemperatur könnte sie selbst noch Arbeit auf Kosten der Wärme liefern, während unterhalb der Dissociationstemperatur zur Zerlegung des Wassers ein immer grösser werdender Arbeitsaufwand nötig wird, je tiefer die Temperatur sinkt. Immerhin braucht aber die Zerlegung unterhalb der Dissociationstemperatur nicht durch lauter mechanische Energie bewirkt zu werden, sondern sie kann bis zu einem, von der Temperatur T abhängigen, Maximalbetrage TS durch Wärme geschehen, wenn wenigstens der Rest der zu leistenden chemischen Arbeit $U - TS$ durch äussere Arbeit gedeckt wird.

Hieran lässt sich nun noch eine bemerkenswerte Folgerung knüpfen; wenn wir die Bildung des Wassers bei immer niederen,

konstanten Temperaturen stattfinden lassen, so kommen wir schliesslich dahin, dass der Wasserdampf bei dem gerade herrschenden Druck kondensiert, und dabei wird eine so bedeutende Wärmemenge frei, dass wir sie nicht mehr vernachlässigen dürfen, um auch nur annähernd richtige Resultate zu erhalten. Denken wir uns nun, dass wir eine chemische Verbindung hätten, welche aus ihren gasförmigen Elementen bei gewöhnlicher Temperatur gebildet gerade so viel Wärme und äussere Arbeit liefern kann wie Wasser, welche aber bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüssig, sondern gasförmig ist, so dass bei ihr die Verdampfungswärme ausser Betracht kommt. Es sei also für diese Verbindung und auch für Wasser bei gewöhnlicher Temperatur gleichzeitig dieselbe Gleichung

$$U = L + TS$$

gültig.

Für die angenommene Verbindung können wir daraus annähernd die Dissociationstemperatur T_1 berechnen, indem wir $U = T_1 S$ setzen, dagegen dürfen wir dies nicht für Wasser, weil die grosse Verdampfungswärme desselben nicht vernachlässigt werden darf. Wir denken uns also für Wasser folgenden Kreisprozess: Aus den Elementen wird bei der gewöhnlichen Temperatur T ein Kilogramm Wasser gebildet, wobei die entwickelte Energie U die Maximalarbeit L liefern kann; dann erwärmen wir auf die Siedetemperatur $100^0 = 373^0$ absoluter Skala und führen dabei die Wärmemenge 536,5 Calorien, also 1,44 Calorien „reduzierter" Wärme zu; dann erhitzen wir weiter auf die Dissociationstemperatur des Wassers T_2, zerlegen das Wasser unter Zufuhr der Wärmemenge $T_2 S_2$, annähernd gleich $U - 536{,}5$; schliesslich kühlen wir die Zersetzungsprodukte auf die Anfangstemperatur T ab. In diesem Kreisprozess muss die Summe der reduzierten Wärmemengen Null sein, und da die zur blossen Erwärmung oder Abkühlung nötigen Wärmemengen in erster Annäherung vernachlässigt werden können, wird für diesen Kreisprozess

$$1{,}44 + S_2 - S = 0$$

und für die Dissociationstemperatur des Wassers

$$U - 536{,}5 = T_2 S_2$$

gesetzt. Vergleicht man damit die Gleichung für die Dissociation der angenommenen gasförmigen Verbindung

$$U = T_1 S,$$

so sieht man leicht ein, dass T_1 bedeutend niedriger liegen muss, als T_2.

Setzt man nämlich statt 536,5 den Wert $1{,}44 \times 373$ und berücksichtigt, dass T_1 sowohl wie T_2 viel höher liegen als 373°, so findet man

$$\frac{T_2}{T_1}(S - 1{,}44) = S - 1{,}44\frac{373}{T_1},$$

woraus $\frac{T_2}{T_1}$ notwendig grösser als Eins, also $T_1 < T_2$, folgt.

Indem also das Wasser erst bei 100° C. in Dampf übergeht, erweist es sich bei höheren Temperaturen beständig als eine andere Verbindung, die zwar bei gewöhnlicher Temperatur ebenso beständig, aber flüchtiger, bei niederer Temperatur verdampfbar ist. Die physikalische Zustandsänderung hat also auch auf die chemischen Eigenschaften einen bedeutenden Einfluss, und die Wärmeaufnahme beim Verdampfen des Wassers verändert wesentlich die Dissociationstemperatur.

In ähnlicher Weise lässt sich ein Einfluss des Druckes auf die Dissociationstemperatur folgern. Zerfällt beispielsweise kohlensaurer Kalk durch Erhitzen in CO_2 und CaO, so ist die Zersetzungstemperatur eine wesentlich höhere, sofern auf dem kohlensauren Kalk ein höherer Druck lastet, so dass die zu bildende Kohlensäure eine höhere Spannung haben muss. Um Kohlensäure zu komprimieren, ist eben eine bedeutende Arbeit nötig, diese geht wesentlich in Wärme über, und verändert zwar die Reaktionswärme der Zersetzung so gut wie gar nicht, wohl aber die reduzierte Wärme S, woraus die Erhöhung der Dissociationstemperatur resultiert.

Es geht leider nicht an, hier auf eine Darlegung der ganzen Dissociationstheorie einzugehen, wie sie auf Grundlage des Entropiesatzes bis heute aufgebaut worden ist. Es genüge eine schwache Andeutung derselben, um das Interesse für diesen Gegenstand zu wecken; das nähere Studium desselben kann am besten nach Ost-

walds Allgemeiner Chemie (zweiter Band) erfolgen.[1]) Schon der stattliche Umfang dieses schönen Buches diene mir als Entschuldigung, wenn ich auf das Nähere nicht eingehe.

In der fundamentalen Gleichung für die Wirkungsfähigkeit der chemischen und der inneren Energie überhaupt,

$$U = L + TS,$$

haben wir zuerst U als freiwerdende Energie, L als eine gewinnbare Arbeit, TS als die zum mindesten freiwerdende Wärmemenge angenommen. Die Arbeit L ist dann jene äussere Arbeit, welche durch Umwandlung aus der chemischen Energie U entstanden ist, während TS jener Teil der chemischen Energie ist, welcher mindestens unter den gegebenen Verhältnissen als Wärme auftreten muss. Es hat daher Herr v. Helmholtz die Energie L als freie Energie bezeichnet, weil sie sowohl als mechanische Arbeit als auch in Form von anderen, gleich- oder minderwertigen Energieformen abgegeben werden kann, während er TS als gebundene Energie bezeichnet, weil sie ja bezüglich ihrer Form nicht frei verwandelbar ist. In einer galvanischen Kette z. B. kann nur die Energie L auf die elektromotorische Kraft von Einfluss sein, weil alle dabei entwickelte elektrische Energie frei verwandelbar ist.

Nun kann, wie schon erwähnt, in der Gleichung

$$U = L + TS$$

auch TS grösser sein als U, so dass L negativ wird, und dann wäre natürlich die betreffende Reaktion nur unter Aufwand der Arbeit L möglich. Dagegen wäre die umgekehrte Reaktion

$$-U = -L - TS$$

„von selbst" möglich, weil dann L eine verfügbare Arbeit ist; dieselbe könnte nur in der Weise erhalten werden, dass die Wärmemenge TS bei der Temperatur T von den Körpern aufgenommen und teils in die innere Energie U, teils in die äussere Arbeit L verwandelt wird. Aus der Natur finitiver Zustandsänderung folgt, dass die Leistung der äusseren Arbeit L unterbleiben kann, und man ersieht leicht, dass ein solcher Fall z. B. bei der

[1]) Oder nach Graham-Ottos Lehrbuch der Chemie I. Band, 2. Teil von Horstmann.

Verdampfung einer Flüssigkeit gegeben ist. Hier wird durch die aufgenommene Wärme eine innere Arbeit geleistet, und gleichzeitig erfolgt unter bestimmtem Druck eine Volumvergrösserung, die einfach durch einen Cylinder mit Kolben nutzbar gemacht werden kann. Setzen wir die Flüssigkeit in ein Vakuum, so verlieren wir diese gewinnbare Arbeit, dafür wird aber auch nur eine geringere Wärmemenge, $U - L < TS$, absorbiert.

Schliesslich ist auch der Fall denkbar, dass bei positiver Energieentwicklung auch noch eine Wärmeaufnahme TS erfolgt, und somit Arbeit nicht nur auf Kosten der inneren Energie U, sondern auch noch auf Kosten der absorbierten Wärmemenge TS gewinnbar ist. In solchen Fällen wäre also die Arbeitsfähigkeit der inneren Energie sogar grösser, als ihr absoluter Betrag, während die umgekehrte Reaktion nur unter Aufwand von soviel mechanischer Arbeit möglich wäre, dass auf ihre Kosten nicht nur die chemische Energie U, sondern auch noch die Wärmemenge TS erzeugt werden kann.

Solche Fälle sind thatsächlich bekannt und es existieren beispielsweise galvanische Elemente, welche nicht nur die ganze chemische Energie ihrer Komponenten in elektrische Arbeit umsetzen, sondern gar noch Wärme absorbieren, um sie in den Stromkreis als elektrische Arbeit zu übertragen.

Auch über das Nähere dieses Gegenstandes kann ich mich nicht verbreiten, aber soviel geht wohl aus diesen Auseinandersetzungen hervor, dass chemische Reaktionen nur auf Kosten von aussen aufgewendeter Arbeit oder innerer Arbeitsfähigkeit der chemischen Energie möglich sind. Wo immer innere Energie im Spiele ist und eine Zustandsänderung veranlasst, ohne dazu äusserer Arbeit zu bedürfen, muss diese Energie auch zum Teile frei, d. h. in Arbeit verwandelbar sein, aber nicht jede innere Energie ist teilweise oder ganz frei verwandelbar. Chemische Energie kann manchmal ganz gebunden sein, sie kann auch teilweise frei sein, ja sie kann noch mehr als ganz frei verwandelbar sein, indem sie sogar Wärme zur Umwandlung in Arbeit veranlasst. Die alte Ansicht, die heute noch von vielen mit grosser Zähigkeit festgehalten wird, ist also in jeder Beziehung einseitig und ungenügend.

Man pflegte oft die ältere, unrichtige Ansicht in der Weise auszudrücken, dass man sagte, alle von selbst erfolgenden chemischen Reaktionen seien exothermisch; es wäre vielleicht nicht unpassend, dieser Ausdrucksweise eine analoge entgegenzustellen, welche die auf Grundlage des zweiten Hauptsatzes aufgebaute neuere Ansicht in kurzer Form auszusprechen gestatten würde. Ich schlage daher vor, alle Reaktionen, welche mechanische Arbeit und somit auch kinetische Energie, Energie der Massenbewegung entwickeln können, als exokinetische Reaktionen im Gegensatz zu endokinetischen, nur unter Aufnahme mechanischer Energie möglichen Reaktionen, zu bezeichnen. Alle von selbst erfolgenden Reaktionen sind exokinetisch.

Daher kann die chemische Affinität auch nicht durch Wärmetönungen gemessen werden, bei welchen ja die etwa gewinnbare Arbeit zusammen mit der notwendig als Wärme auftretenden Energie zusammengeworfen wird. Schon ein Blick in die thermochemischen Daten zeigt, dass z. B. Reaktionen der verschiedensten Basen mit den verschiedensten Säuren fast gleiche Energiemengen liefern, und doch muss deren Qualität grundverschieden sein, wenn wir den Unterschied in der „Stärke“ verschiedener Basen oder Säuren begreifen sollen. Eine der schwächsten Säuren, die Fluorwasserstoffsäure, übertrifft starke Säuren durch die entwickelte Energie, und doch wird sie von ihnen ausgetrieben. Der nächste Weg zur Messung der chemischen Affinität wäre daher die Bestimmung der freien Energie (der potentiellen Arbeit) durch Messung der elektromotorischen Kräfte verschiedener Ketten. Da brachten uns die letzten Jahre die überraschende Entdeckung, dass die „Stärke“ einer Base oder Säure im engsten Zusammenhange mit ihrer Leitungsfähigkeit steht, wodurch eine staunenswert rasche Untersuchung und Messung der chemischen Affinitäten möglich wurde. Es muss also die elektromotorische Kraft einer Kette im engsten Zusammenhange mit der Leitungsfähigkeit ihrer Flüssigkeit stehen, und es ist sehr wohl denkbar, dass bei gleichbleibenden Polen (z. B. stets Platin als positiver und negativer Pol) sowohl Leitungsfähigkeit als potentielle Arbeit einer Base oder Säure durch eine einzige Konstante ausgedrückt werden können. Das Detail dieser schönen Untersuchungen überschreitet

natürlich ebenfalls den Rahmen dieser Schrift, die nur das allgemein Interessante zur Sprache bringen darf. Es sei mir nur noch eine Bemerkung gestattet. Ehe man anfing, chemische Affinität irrtümlich durch die Wärmeentwicklung bei der Reaktion zu messen, war es jedem Chemiker klar, dass die chemische Affinität je nach äusseren Umständen (Temperatur, Konzentration der Lösung, Löslichkeit und physikalische Beschaffenheit der reagierenden Körper, Feuerbeständigkeit oder Flüchtigkeit derselben) sehr verschieden sein kann; alle diese Umstände haben auf die Wärmeentwicklung einer chemischen Reaktion gar keinen oder nur einen recht geringen Einfluss, so dass es eigentlich einer merkwürdigen Verirrung bedurfte, um die chemische Affinität gewaltsam in das Joch der vorgefassten Meinung einzuzwängen; es musste diesem Worte eine andere Bedeutung untergeschoben werden.

An der Hand der neueren Ansichten kann der chemischen Affinität die alte Bedeutung wiedergegeben werden; sie braucht nicht weiter als potentielle Energie der Atome betrachtet zu werden, die unter allen Umständen beinahe konstant bleibt, während die durch sie veranlassten Reaktionen alle möglichen Wandlungen erleiden, sondern sie wird zur freien Energie, deren Grösse in weitesten Grenzen veränderlich ist. So ist beispielsweise das Verdünnen einer Lösung ein Vorgang, der mit einem ganz bedeutenden Verlust an gewinnbarer Arbeit verknüpft ist, obwohl er meist nur mit minimalen Wärmetönungen einhergeht. Es hat daher die Konzentration der Lösung einen oft ausschlaggebenden Einfluss auf die Möglichkeit oder Unmöglichkeit einer chemischen Reaktion, und diesen Einfluss nach dem vermeintlichen „Prinzip der maximalen Arbeit“ Berthelots zu erklären, ist ganz unmöglich.

Es giebt kaum eine Wissenschaft, welche in nächster Zeit vom zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie mehr Gewinn zu erhoffen hätte, als die Chemie. Das Lehrgebäude der theoretischen Chemie ist heute schon wieder im Wanken und geht vielleicht einer durchgreifenden Veränderung entgegen; beim Wiederaufbau desselben, an dem zum Teile heute schon munter und erfolgreich gearbeitet wird, spielt aber der Entropiesatz die wichtigste Rolle.

11. Die Wärme betrachtet als eine Art der Bewegung.

Im Verlaufe meiner Darlegungen hatte ich oft mit Ansichten zu kämpfen, die auf dem Boden unserer mechanischen Theorie der Wärme entstanden, aus der Betrachtung der Wärme als Atom- und Molekularbewegung entsprungen sind. Es liegt mir fern, den grossen Nutzen dieser Ansichten zu bestreiten, allein der freundliche Leser mag wohl an sich selbst öfters die Wahrnehmung gemacht haben, dass ihn diese Ansichten manchmal irregeleitet haben. Der Kernpunkt dieser Frage liegt eben darin, dass als Wärme nur die durchaus ungeordnete, nach allen Richtungen des Raumes gleich wahrscheinliche Bewegung der Moleküle oder Atome angesehen werden darf, während jede bestimmt orientierte Bewegung der Moleküle als lebendige Kraft im Sinne der Mechanik in Betracht zu ziehen ist. Wenn beispielsweise ein Gas in einen leeren Raum hinüberströmt, so darf die fortschreitende Bewegung seiner Teilchen nicht mehr als Wärme gelten, sie wird erst dann wieder Wärme, wenn alle Moleküle in beiden Räumen gleichmässig verteilt sind und nun wieder ihre regellosen, nur an das Wahrscheinlichkeitsgesetz gebundenen Bewegungsrichtungen und Geschwindigkeiten angenommen haben. Es hat somit Herr v. Helmholtz eine höchst glückliche Idee gehabt, als er die Wärme als die ungeordnete, lebendige Kraft der Masse dagegen als die geordnete Bewegung bezeichnet hat.

Gerade in dieser Unterscheidung liegt aber auch die grosse Schwierigkeit, diese Ansichten fruchtbar zu verwenden. Nichts ist leichter als eine Vorrichtung zu ersinnen, bei welcher die ungeordnete Wärmebewegung in geordnete Massenbewegung übergehen würde, ohne dem Satz von der Entwertung der Energie Genüge zu leisten. Man denke sich z. B. mit Maxwell in einen Raum, der mit Gas gefüllt ist, eine Scheidewand hineingebracht, welche nur eine kleine Öffnung hat. Die Öffnung sei durch einen Schieber verschlossen und man sei imstande, den Schieber beliebig zu öffnen und zu schliessen; angenommen weiter, dass wir die Moleküle sehen, und dass wir daher einem jeden gegen die Öffnung kommenden Teilchen nach Willkür den Weg öffnen oder schliessen könnten, so könnten wir auch nur Moleküle z. B. aus der ersten

Abteilung in die zweite hinüberlassen, und dadurch eine Gasverdünnung auf der einen, eine Gasverdichtung auf der anderen Seite bewirken. Wir könnten also ohne äussere Arbeit eine Zustandsänderung bewirken, die selbst zur Arbeitsleistung herangezogen werden kann. Während wir also einerseits ein Streben vorfinden, Druckunterschiede zwischen zwei Gasmassen auszugleichen, könnten wir umgekehrt ohne Aufwand äusserer Arbeit Druckunterschiede hervorrufen.

Wäre eine solche Erscheinung möglich, dann müssten wir alle Mechanik, ja selbst das Kausalgesetz fallen lassen. Ein am Boden liegender Stein hat Molekularbewegung — ergo könnte er ohne äussere Arbeitsleistung in die Luft hinaufsteigen. Jeder Eisenbahnzug hat auch ohne Lokomotive genug Wärme — wozu brauchten wir Lokomotiven? Wozu Maschinen, wozu Kohlenwerke? Wärme finden wir überall. Man hat sich viel Mühe gegeben, den Entropiesatz aus den Molekularbewegungen abzuleiten, und hat es als einen besonders gültigen Beweis seiner Richtigkeit hingestellt, dass dieses Unternehmen gelungen ist. Meines Erachtens liegen die Wurzeln dieses Satzes viel tiefer, und wenn es gelang, Molekularhypothese und Entropiesatz in Einklang zu bringen, so ist dies ein Glück für die Hypothese, aber nicht für den Entropiesatz.

Um aber die Übereinstimmung beider herzustellen, muss zu verschiedenen Hilfshypothesen gegriffen werden. Wir dürfen nie die Bewegungen eines einzelnen Atoms oder Moleküls betrachten, sondern müssen stets eine grosse Anzahl derselben in den verschiedensten Bewegungszuständen in Erwägung ziehen; wir dürfen nie zugeben, dass die Bewegung derselben in beliebiger Richtung gestattet, in der entgegengesetzten verhindert werden kann. Und wenn sich jemand die Mühe nimmt, ähnliche Betrachtungen wie Maxwell für irgendwelche andere Zustandsänderungen anzustellen, und z. B. auf ein Ventil verfällt, welches den Molekülen nur einseitig den Durchgang gestattet, so müssen wir gleich mit der Hypothese nachhinken, dass es solche Ventile nicht giebt. Kurz, wir müssen die Hypothese stets nach dem Entropiesatz zuschneiden, um mit dem Kausalgesetz nicht in Konflikt zu kommen. Wie sollen wir beispielsweise einem Wassermolekül unterhalb der Dissociationstemperatur ansehen, wieviel Wärme und wieviel Arbeit

es zur Zerlegung braucht? Mögen wir also auch diese Hypothesen gern benützen, um eine Vorstellung von den statthabenden Erscheinungen zu gewinnen, so sind wir doch derzeit noch lange nicht imstande, mit der Hypothese, Wärme sei eine Art der Bewegung, durchwegs auszukommen. Das sichere Fundament unserer Schlüsse ist nur der Satz von der Entwertung der Energie; sollte es aber gelingen, die Hypothese soweit auszubilden, dass sie sogar diesen einfachen Satz auf noch einfachere Weise begreiflich macht, dann wollen wir uns dessen wie jedes Fortschritts freuen. Bis dahin bleibe aber die Hypothese nur ein Behelf für unser schwaches Fassungsvermögen; keineswegs darf sie gegen das Kausalgesetz, wie es sich in der Lehre von der Entwertung der Energie ausspricht, ins Treffen geführt werden. Wer um den Fortbestand unserer gegenwärtigen Welt besorgt ist und eine Periode zunehmender Wirkungsfähigkeit der Energie herbeiwünscht und sie gar aus den Bewegungen der Moleküle und Atome im Voraus konstruiert, der bedenke, dass unsere Existenz an die Möglichkeit bleibender Zustandsänderungen geknüpft ist, und dass wir also eine solche Periode im ewigen Wechsel der Natur ebensowenig überleben könnten, wie den der Natur in unendlicher Ferne drohenden Wärmetod selbst.

REESE LIBRARY
UNIVERSITY
CALIFORNIA.

Druckfehler-Berichtigungen.

Seite 31 nach der untersten Gleichung soll stehen: „Die algebraische Summe $W_1 + A_1$ wird natürlich je nach Umständen positiv, negativ oder Null sein."

Seite 45, 6. Zeile von unten statt „mobils" soll stehen: „mobile".

„ 60, 2. „ „ „ „ „$B_1 b$" „ „ „$B_1 b$ sinkt".

„ 60, 2. „ „ „ „ „auf Ob sinkt" soll stehen: „auf Ob steigt".

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.

14 DAY USE
RETURN TO DESK FROM WHICH BORROWED

LOAN DEPT.

This book is due on the last date stamped below, or on the date to which renewed.
Renewed books are subject to immediate recall.

15Mar'62LZ

MAY 27 1962

SEP 2 1977
IN STACKS

MAR 2 1977

JAN 13 1990

AUTO DISC DEC 12

LD 21A–50m-8,'61
(C1795s10)476B

General Library
University of California
Berkeley

U.C. BERKELEY LIBRARIES
C022601952